НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ

СБОРНИК 1

Перевод с английского
Е. А. ТЕРЕНТЬЕВОЙ

Под редакцией
проф. Д. И. РЯБЧИКОВА

1951
ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва

INORGANIC SYNTHESES

VOLUME I

EDITOR-IN-CHIEF
HAROLD SIMMONS BOOTH

ASSOCIATE EDITORS
L. AUDRIETH
J. BAILAR
W. FERNELIUS
W. JOHNSON
R. KIRK

NEW YORK AND LONDON
1939

АННОТАЦИЯ

Книга содержит подробное описание методов получения в чистом состоянии 67 различных неорганических соединений. В том числе описаны синтезы: хлористого водорода, бромистого водорода, различных амальгам, солей лития, кобальта, железа, ряда редких элементов, свободного фтора, некоторых фторидов, ряда комплексных соединений и др.

Книга является справочным пособием для химиков, как инженеров, так и исследователей всех профилей.

ОТ РЕДАКЦИИ

Сборники «Неорганические синтезы» содержат проверенные методики приготовления чистых неорганических веществ.

У нас в Советском Союзе накоплен огромный опыт по синтезу неорганических соединений, употребляющихся в качестве препаратов и химических реактивов. Подробные данные по этому вопросу опубликованы в изданиях ИРЕА, а также в ряде книг (см., например, Л. Лепинь, Неорганический синтез; В. Палаузов, Химические реактивы, их свойства, получение и методы испытания; Ю. Карякин, Чистые химические реактивы).

Настоящая книга является переводом первого сборника, выпущенного в США в 1939 г. Вслед за ней готовятся к печати переводы второго и третьего сборников, изданных в США соответственно в 1945 и 1950 гг.

Эти сборники являются сводками данных, накопленных в зарубежной литературе. Именно в этом заключается их интерес для советского читателя.

В частности, в первом сборнике представляют значительный интерес прописи синтеза целого ряда соединений редких металлов (например, рения). При пользовании книгой необходимо, конечно, учитывать, что литература по синтезу того или иного соединения цитируется авторами американской книги выборочно, причем преимущественно используются американские работы.

Несмотря на эти существенные недостатки книга может быть интересна как справочное пособие для широкого круга работников научных и заводских лабораторий.

Проф. *Д. И. Рябчиков.*

Глава I

1. ОЧИСТКА КАРБОНАТА ЛИТИЯ

Соли лития, даже соли марки «*х. ч.*» и «*ч. д. а*», часто содержат до 1% примесей. Методика получения чистого карбоната лития, который может быть переведен практически в любую соль лития обработкой достаточно чистой кислотой, основана на том, что карбонат лития, в противоположность загрязняющим его примесям, значительно хуже растворяется в горячей воде, чем в холодной *. Другими словами, применяется простая перекристаллизация, но процесс ведется в обратном направлении.

МЕТОДИКА

В 3-литровом стакане при комнатной температуре растворяют 25 *г* карбоната лития в 2 *л* воды. С применением механической мешалки эта операция занимает полчаса. Взвешенные примеси и небольшие остатки нерастворившейся соли отфильтровывают через большой складчатый фильтр. Фильтрат постепенно нагревают в стакане почти до кипения при энергичном перемешивании для того, чтобы предупредить прилипание к стенкам стакана осаждающегося карбоната лития **. После того как осаждение закончено, горячую смесь немедленно фильтруют (желательно через воронку с пористым дном) и промывают осадок два или три раза небольшими объемами кипящей воды. Соль высушивают в сушильном шкафу при 110°. Выход составляет 40% по отношению к взятому количеству карбоната лития.

Фильтрат от второго фильтрования, после охлаждения, может быть снова насыщен карбонатом лития, что

---

* В 100 *г* воды при 20° растворяется 1,33 *г* карбоната лития; при 100° растворимость падает до 0,72 *г*.

** Внутренняя поверхность стенок стакана не должна иметь царапин.

даст вторую порцию соли, почти такую же чистую, как и первая. Таким образом, общий выход может быть значительно увеличен.

Для специальных целей, когда требуется вещество высокой степени чистоты, проводится двойная перекристаллизация из горячей воды; но в этом случае выход значительно снижается.

Из неочищенного карбоната лития, содержащего 0,78% SO_4 и 0,54% примеси солей натрия и других щелочных металлов (в пересчете на Na), были получены три порции очищенного карбоната лития, содержащие 0,03, 0,08 и 0,07% солей щелочных металлов и только следы сульфата. Третья порция была получена перекристаллизацией карбоната лития из фильтрата от предыдущей обработки.

2. ОЧИСТКА ОСТАТКОВ СЕРЕБРА

$$2AgNO_3 + 2HCOONH_4 \longrightarrow 2Ag + CO_2 + 2NH_4NO_3 + HCOOH$$

МЕТОДИКА

Высушенные серебряные остатки обрабатывают царской водкой (осторожно! тяга!). После окончания обработки раствор фильтруют через стеклянную вату и остаток промывают для извлечения растворимых веществ*. При этой обработке удаляются соли свинца, ртути и других неблагородных металлов. Затем осадок хлорида серебра растворяют в минимальном количестве концентрированного раствора аммиака (уд. вес 0,90).

Аммиачный раствор фильтруют для удаления нерастворимых примесей, фильтрат осторожно обрабатывают разбавленной азотной кислотой (6 н.) и нагревают для коагуляции осадка хлорида серебра. Осадок промывают декантацией до тех пор, пока промывные воды не станут нейтральными на лакмус.

---

* Если остатки загрязнены не сильно, то их нужно обработать раствором аммиака и отфильтровать. Фильтрат подкисляют азотной кислотой, осажденный хлорид серебра обрабатывают, как описано в методике.

Хлорид серебра переносят в тигель и заливают концентрированной соляной кислотой, после чего прибавляют палочку очень чистого цинка для восстановления соли до элементарного серебра, которое тщательно промывают водой до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать положительной реакции на ион хлора. Металл растворяют в разбавленной азотной кислоте (1 : 1 по объему), затем прибавляют большой объем дестиллированной воды и оставляют раствор, по крайней мере, на 12 час. Если присутствуют сурьма и висмут, то они при этом осаждаются. Раствор фильтруют и серебро снова осаждают небольшим избытком концентрированной соляной кислоты. После осторожного нагревания на водяной бане декантируют жидкость, находящуюся над осадком. К осадку добавляют разбавленную соляную кислоту (6 н.), а смесь тщательно перемешивают. Осадку дают осесть и жидкость снова декантируют. Такая обработка повторяется несколько раз, после чего хлорид серебра отфильтровывают и промывают водой до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать реакцию на ион хлора *. Остаток снова обрабатывают концентрированной соляной кислотой и цинком. Влажное металлическое серебро отмывают от хлоридов и взвешивают.

Серебро растворяют в разбавленной (7,5 н.) азотной кислоте и к горячему раствору нитрата серебра ** по каплям прибавляют раствор формиата аммония, полученного нейтрализацией 85-процентной муравьиной кислоты избытком аммиака. Кислота берется с 20-процентным избытком от количества, необходимого для восстановления. Гранулированный осадок серебра промывают горячей водой и сушат отсасыванием или между листами фильтровальной бумаги.

---

* Промывные воды должны также давать отрицательную реакцию на ион меди.

** Во время реакции должен присутствовать некоторый избыток азотной кислоты.

Глава II

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ АМАЛЬГАМ

ВВЕДЕНИЕ

Амальгамой называется жидкий или твердый сплав, одним из компонентов которого является ртуть. Амальгамы могут состоять из жидкого или твердого раствора металлов в ртути либо могут являться интерметаллическими соединениями, такими как LiHg, $NaHg_2$, $CsHg_4$ [1].

Различные металлы значительно отличаются по своей способности давать амальгамы. Хорошо амальгамируются элементы, близкие по свойствам к ртути и расположенные вблизи от нее в периодической системе элементов. Трудно образуют амальгамы элементы с высокой температурой плавления, а также металлы, не смачиваемые ртутью, так как они не приходят с ней в тесное соприкосновение.

Растворимости различных металлов в ртути при 18° даны в табл. 1.

Таблица 1

РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ В РТУТИ ПРИ 18°, ВЕСОВЫЕ ПРОЦЕНТЫ [3]

Li	0,09	Mg	0,24	Sn	0,62
Na	0,68	Ca	0,30	Bi	1,4
K	0,80	Ba	0,33	Cr	$3{,}1 \cdot 10^{-11}$
Rb	1,54	Zn	2,15	Mn	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Cs	4,34	Cd	4,92	Fe	$1{,}0 \cdot 10^{-17}$
Cu	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	Tl	42,8	Ni	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$
Ag	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	Pb	1,3	Co	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$
Au	$1{,}3 \cdot 10^{-1}$				

Удаление ртути из насыщенной амальгамы обычно приводит к осаждению растворенного металла в виде меркурида, реже в форме свободного металла.

Нужно отметить, что металлы, сходные по химическим и физическим свойствам с ртутью, характеризуются большой растворимостью в ней. Чем дальше металлы отстоят в таблице Менделеева от ртути, тем менее они растворимы. Действительно, совершенно нет металлов, хорошо растворимых в ртути, за исключением таллия; следовательно, методы получения амальгам часто дают гетерогенные вещества. В случае пастообразной или полужидкой амальгамы кристаллическое вещество может быть быстро отделено от насыщенного раствора металла в жидкой ртути фильтрованием через замшу. Во многих случаях возможно увеличить концентрацию металла в амальгаме нагреванием ее при пониженном давлении.

Было найдено, что ртуть можно полностью удалить из амальгамы высокотемпературной перегонкой в вакууме. Этот метод с успехом применялся для приготовления бария, неодима, лантана и церия [2].

Существует несколько методов приготовления амальгам [4], каждый из которых имеет свои преимущества, и каждый может быть применен в определенных случаях. Их можно разбить на четыре общих класса:

1. Прямое соединение.

2. Электролиз с ртутным катодом растворов, содержащих металлический ион: а) в водных растворах, б) в неводных растворах.

3. Замещение иона из водного или неводного раствора более активной амальгамой.

4. Реакции замещения, включающие действие соли: а) активного металла на раствор соли ртути, б) ртути на раствор соли более благородного металла.

Первые три метода представлены примерами в следующих синтезах. Амальгама натрия (синтез 4) быстро получается при непосредственном соединении металла с ртутью (метод 1). Амальгама бария (синтез 5) может быть быстро получена электролизом насыщенного раствора хлорида бария с ртутным катодом (метод 2а). Амальгама бария также легко получается действием амальгамы натрия на концентрированный водный раствор хлорида бария (метод 3).

Методы прямого соединения особенно применимы в тех случаях, когда амальгамируемый металл легко до-

ступен. Обычно для растворения и начала реакции требуется нагреть смесь обоих компонентов. Если металл или получающееся вещество активны, то приготовление проводят в инертном растворителе: в атмосфере водорода или азота или нагреванием в вакууме в запаянной стеклянной трубке или в металлической бомбе.

Многие ионы металлов могут быть разряжены на ртутном катоде благодаря высокому перенапряжению водорода. Поэтому электролитические методы приготовления амальгам широко применяются и имеют особенное преимущество благодаря тому, что здесь достигается тесный контакт ртути с металлом. Можно предположить, что процесс амальгамирования в этих условиях протекает быстро потому, что металл в момент его образования из иона находится в активном атомарном состоянии. При электролитическом методе желательно брать концентрированные растворы для того, чтобы свести до минимума обратную реакцию разложения амальгамы растворителем. Кроме того, не следует употреблять соли, содержащие легко восстанавливающиеся анионы, такие, как нитраты.

Электролитический метод особенно полезен в тех случаях, когда металл мало доступен в свободном состоянии или когда он слишком активен, чтобы применять метод прямого контакта. Амальгамы калия, рубидия и цезия получаются из растворов соответствующих гидратов окисей, амальгамы бария и стронция — из растворов хлоридов.

Электролитический метод применяется также в тех случаях, когда амальгаму нельзя получить прямым контактом из-за высокой температуры плавления металлов.

Амальгама хрома получается электролизом концентрированного водного раствора треххлористого хрома, сильно подкисленного соляной кислотой, амальгама молибдена — из кислого раствора трехокиси.

Этот метод применяется также для приготовления амальгам таких металлов, как цинк, свинец, кадмий, олово, висмут и марганец. Получение амальгам алюминия, кальция, магния и бериллия электролизом водных растворов солей не производилось.

Новый электролитический метод основан на электролизе растворов, содержащих ионы ртути и другого металла. Этим способом готовят амальгамы висмута и меди. Этот метод, вероятно, может привести к получению амальгам различного состава, но сообщений об этом не имеется.

Описано много примеров электроосаждения из растворов солей в неводных растворителях [5]. Электролиз водных растворов хлоридов редкоземельных металлов на ртутном катоде приводит к образованию амальгам, но одновременно получается значительное количество трудноотделимого осадка основной соли. Спиртовые растворы хлоридов отличаются высоким сопротивлением, и амальгамы из них получаются без особенных трудностей. Амальгамы тетраметиламмония [6] и его высших гомологов получаются электролизом соответствующих хлоридов в спиртовом растворе при —34°. Имеется сообщение о том, что электролиз тиоцианата аммония в ацетоне с применением ртутного катода приводит к образованию амальгамы аммония [7].

Описано получение очень концентрированной (30%) амальгамы бария электролизом иодистого бария в среде пиридина [8].

Когда от амальгамы не требуется абсолютной чистоты, то ее готовят действием активной амальгамы, такой, как амальгама натрия, на водный или неводный раствор соли металла. Обычно реакцию трудно довести до конца, и конечный продукт всегда содержит следы исходной амальгамы (см. табл. 1). Этот метод очень прост, так как амальгама натрия легко доступна. Таким образом готовят амальгамы аммония, бария, стронция и хрома.

Амальгамы редкоземельных металлов были приготовлены действием амальгамы натрия на спиртовый раствор хлоридов [9]. Эта реакция не идет в водной среде *, но в спирте хлорид натрия нерастворим и выпадает из

* Обменная реакция солей редкоземельных элементов с амальгамой натрия идет и в водной среде. Неудачи прежних попыток получения редкоземельных амальгам объясняются их быстрым разложением в сильно кислой среде. При pH раствора в интервале 4—7 редкоземельные амальгамы вполне устойчивы. *(Прим. ред.)*

раствора, что сдвигает реакцию в сторону образования амальгамы:

$$3NaHg_x + NdCl_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} 3NaCl\downarrow + NdHg_x.$$

Четвертый метод находит ограниченное применение, хотя амальгамирование поверхности происходит сразу же при погружении металла в раствор соли ртути. Иллюстрацией действия ртути на раствор соли более благородного металла является приготовление меркурида серебра, Ag_3Hg_4 [10]. Прибавление капель ртути к раствору нитрата серебра приводит к образованию кристаллов этого интерметаллического соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Biltz*, Z. anorg. allgem. Chem., **219**, 119 (1934).
2. *Audrieth*, Metallwirtschaft, **14**, 3 (1935).
3. *Tammann, Hinnüber*, Z. anorg. allgem. Chem., **160**, 249 (1927).
4. *Friend*, A Textbook of Inorganic Chemistry, Vol. III, Part II, p. 215, London, 1926; *Mellor*, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. IV, p. 1005—1048. London, 1923.
5. *Audrieth, Nelson*, Chem. Rev., **8**, 355 (1931).
6. *McCoy, Moore*, J. Am. Chem. Soc., **33**, 273 (1911).
7. *Laszynski, Gorski*, Z. Elektrochem., **4**, 292 (1897).
8. *Hevesy*, Z. Elektrochem., **16**, 672 (1910).
9. *West, Hopkins*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2185 (1935).
10. *Weryha*, Z. Krist., **86**, 335 (1935).

4. АМАЛЬГАМА НАТРИЯ

Амальгаму натрия можно приготовить прибавлением небольших кусочков натрия к ртути, электролизом солей натрия с ртутным катодом или добавлением ртути к расплавленному натрию, находящемуся под инертной жидкостью, например под парафиновым маслом. Методика, описанная ниже, проста и занимает немного времени [1].

МЕТОДИКА

В чашку диаметром 18 *см* из глазурованного фарфора кладут свежеотрезанный кусок металлического натрия (60 *г*) и наливают столько парафинового масла, чтобы над натрием образовался слой толщиной в 1 *см*. Чашку

ставят на горячую плитку и расплавляют натрий. К нему, через капельную воронку, при постоянном встряхивании рукой, добавляют 1940 *г* ртути, сперва медленно, а затем быстрее, с таким расчетом, чтобы прибавление всего количества заняло 3—4 мин. * Затем бо́льшую часть парафина декантируют. Во время охлаждения амальгаму растирают тяжелым пестиком до начала затвердевания (около 250°). При быстрой работе можно получить амальгаму любой степени измельчения. После охлаждения ее промывают керосином или бензином, сушат и сохраняют в герметически закрывающейся банке.

Из взятого количества натрия и ртути получается 2 *кг* 3-процентной амальгамы. Изменяя количества натрия и ртути, можно получать разные количества 3-процентной амальгамы (но не более 4 *кг*) или получать амальгамы с различным содержанием металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vanstone*, Chem. News, **103**, 181 (1911).

5. АМАЛЬГАМА БАРИЯ**

Амальгаму бария обычно готовят одним из следующих методов: 1) действием амальгамы натрия (или калия) на раствор соли бария, 2) электролизом растворов солей бария с ртутным катодом. Первый метод был предложен Бётгером [1]. Автор утверждает, что амальгама натрия, в которой на 100 частей ртути содержится одна часть натрия, при добавлении к насыщенному раствору хлорида бария немедленно превращается в амальгаму бария с незначительным выделением газа.

---

* Если ртуть прибавлять с меньшей скоростью, то может образоваться 6-процентная амальгама, плавящаяся при 360°. Она медленно амальгамируется оставшейся ртутью. При быстром прибавлении ртути выделяется тепло, которое и сохраняет массу в расплавленном состоянии. С другой стороны, первые 10 *мл* ртути нужно прибавлять по каплям, иначе начнется бурная реакция. Скорость прибавления ртути можно увеличить только тогда, когда прибавление ее перестанет вызывать разбрызгивание.

** По этому же способу можно готовить и амальгаму стронция.

Второй метод, основанный на электролитическом выделении бария на ртутном катоде, изучался многими авторами [2—8]. Этот метод проще и дает более чистый продукт, поэтому его предпочитают методу замещения. Методика А в основном составлена на базе результатов, полученных Смитом и Беннеттом [9], и состоит из электролиза насыщенного раствора хлорида бария. Приводится также описание метода замещения (Б).

МЕТОДИКА

А. Электролитический метод

$$Ba^{++} + 2e^{-} + xHg \longrightarrow BaHg_x$$

100 *мл* насыщенного раствора хлорида бария наливают в стакан емкостью 250 *мл* и прибавляют 250 *г* чистой ртути; последняя служит катодом. Контакт осуществляется платиновой проволокой, припаянной к концу стеклянной трубки. Анодом служит платиновая фольга (5×10 *см*^{2}), согнутая под прямым углом и параллельная ртутному катоду.

Электролиз длится 120—140 мин. при силе тока в 1,75—2,5 *а*. Внутреннее и внешнее сопротивление регулируется таким образом, чтобы разность потенциалов в ячейке составляла 6—7 *в*. Если электролиз продолжается слишком долго, то наступает резкое увеличение вольтажа, заметное выделение газа на поверхности катода и разложение амальгамы при взаимодействии с оставшимся электролитом. Это явление может возникнуть также вследствие образования кристаллов амальгамы бария, образующих корку на поверхности катода. Корку можно убрать осторожным перемешиванием поверхности ртути механической мешалкой или периодическим сталкиванием кристаллической массы под поверхность ртути стеклянной палочкой.

По окончании электролиза электролит декантируют и амальгаму несколько раз промывают дестиллированной водой, спиртом и, наконец, эфиром. Амальгаму хранят в банке с хорошо притертой пробкой.

В табл. 2 приведены результаты трех типичных опытов. В результате электролиза получается неоднородный

Таблица 2

	Время, сек.	Сила тока, средн., *а*	Напряжение, средн., *в*	Плотность тока, *а/см²*	Вес взятой Hg, *г*	Вес Ba, *г*		Выход по току, %	Ba в амальгаме, %
						теоретический	практический		
Опыт I *	14,400	1,98	6,56	0,070	504	—	—	—	—
Анализ:									
1.	—	—	—	—	—	20,29	17,1	84,5	3,29
2.	—	—	—	—	—	20,29	14,2	70,0	2,74
Среднее	—	—	—	—	—	—	—	77,25	3,01
Опыт II	8,100	2,194	6,83	0,077	278,35	—	—	—	—
Анализ:									
1.	—	—	—	—	—	12,63	8,55	67,67	2,97
2.	—	—	—	—	—	12,63	8,26	65,40	2,88
Среднее	—	—	—	—	—	—	—	66,53	2,92
Опыт III.	7,200	1,753	5,35	0,062	235,3	—	—	—	—
Анализ:									
1.	—	—	—	—	—	8,98	6,61	73,6	2,73
2.	—	—	—	—	—	8,98	6,18	68,8	2,56
Среднее	—	—	—	—	—	—	—	71,2	2,64

* В этом опыте была сделана попытка получить кристаллическую амальгаму. Это объясняет высокое содержание бария в первой пробе (анализ 1).

продукт, состоящий из кристаллической твердой амальгамы, смешанной с разбавленной жидкой амальгамой. Немедленно после электролиза были взяты навески для анализов и оставлены для разложения на воздухе на 5—6 дней. Массу изредка встряхивали для полноты разложения. Затем полученную смесь гидрата окиси бария и карбоната бария растворяли в разбавленной соляной кислоте и определяли барий в виде $BaSO_4$. Ртуть была высушена и взвешена.

Б. Метод замещения

$$2NaHg_x + Ba^{++} \longrightarrow BaHg_x + 2Na^+$$

Методика состоит в прибавлении измельченной амальгамы натрия к насыщенному раствору хлорида бария и встряхивании смеси до практического окончания реакции.

Порошок амальгамы натрия, содержащей 2—2,5 весовых процента Na (синтез 4), прибавляют к избытку насыщенного раствора хлорида бария. При перемешивании стеклянной палочкой полученный продукт из порошкообразного постепенно превращается в пастообразную полужидкую массу. Если нужно окончательно убрать натрий, оставшийся в амальгаме, то продукт встряхивают со свежим раствором хлорида бария.

В табл. 3 представлены результаты типичного опыта. В этом опыте к насыщенному раствору хлорида бария прибавлялась амальгама натрия, содержащая 1,97% натрия. Навески брались через различные промежутки времени и анализировались на содержание бария и натрия.

Таблица 3

Мин.	Вес Hg, г	Вес $BaSO_4$, г	Содержание Ba, г	Вес Na_2SO_4, г	Содержание Na, г	Ba, %	Na, %
5	8,46	0,5930	0,3485	0,0345	0,0112	3,95	0,127
10	11,81	0,7084	0,4170	0,0280	0,0091	3,41	0,074
15	10,71	0,6319	0,3720	0,0071	0,0023	3,36	0,020
20	10,03	0,5938	0,3500	0,0054	0,0017	3,36	0,017
25	10,25	0,5939	0,3500	0,0046	0,0015	3,30	0,014

ЛИТЕРАТУРА

1. *Böttger*, J. prakt. Chem., **1**, 302 (1834).
2. *Davy*, Phil. Trans., **98**, 343 (1808).
3. *Bunsen*, Pogg. Ann., **91**, 619 (1854).
4. *Maquenne*, Bull. soc. chim., [3], **7**, 366 (1892); Ann. chim. phys., [6], **29**, 216 (1893).
5. *Kerp, Böttger, Iggena*, Z. anorg. allgem. Chem., **25**, 45 (1900).
6. *Iggena*, диссертация, Göttingen, 1899.
7. *Langlein*, диссертация, Königsberg, 1900.
8. *Smith, Withrow*, J. Am. Chem. Soc., **29**, 324 (1907).
9. *Smith, Bennett*, J. Am. Chem. Soc., **31**, 804 (1909).

6. АМАЛЬГАМЫ ЛАНТАНА, НЕОДИМА И ЦЕРИЯ

Редкоземельные металлы употребляются обычно в виде сплавов или же содержат значительное количество примесей. По этой причине чистые амальгамы редкоземельных металлов не готовят прямым действием ртути на металл, а применяют электролитический метод, в котором используются чистые соли. Амальгаму можно приготовить электролизом с ртутным катодом водных растворов [1], однако эта методика не рекомендуется из следующих соображений: во-первых, в высшей степени реакционноспособная амальгама реагирует с водой, давая соответствующие гидраты окисей, и, во-вторых, эта методика дает малые выходы. Амальгамы можно быстро приготовить электролизом с ртутным катодом [2] спиртовых растворов безводных хлоридов.

Этим методом можно получить амальгамы в любом количестве.

МЕТОДИКА

Аппаратура. Электрическая ячейка состоит из конической колбы емкостью 250 *мл* из стекла пирекс; для контакта с ртутным катодом в дно колбы впаяна платиновая проволока. Горло колбы закрывается резиновой пробкой с тремя отверстиями, через которые вводятся мешалка, графитовая палочка и выходная трубка. Мешалка должна слегка перемешивать поверхность ртутного катода *. Гра-

* Перемешивание ртутной поверхности необходимо, так как оно 1) предотвращает образование корки твердой амальгамы; 2) предохраняет катод от образования на нем основной соли или осадка, которые могут получиться в процессе электролиза; 3) предотвращает уменьшение концентрации ионов у катода и сводит, таким образом, к минимуму образование гидратированных основных продуктов.

фитовую палочку снабжают графитовым диском, служащим в качестве анода *, и помещают параллельно поверхности катода на расстоянии 2 *см* от него. Схема прибора дана на рис. 1.

Методика. Проводят электролиз концентрированного спиртового раствора (на каждые 100 *мл* этилового спирта берут 20—30 *г* хлороформа) безводного хлорида ** редкоземельного металла постоянным током в 110 *в* от батареи, состоящей из последовательно соединенных элементов с регулируемым сопротивлением. Для того чтобы избежать диспергирования ртути, плотность тока не должна превышать 0,05—0,1 $a/см^2$. Электролиз длится 15—40 час. При этих условиях получается пастообразная амальгама, содержащая 1—3 весовых процента редкоземельного металла. Результаты типичных опытов приведены в табл. 4.

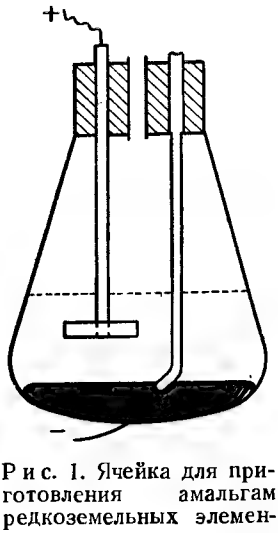


Рис. 1. Ячейка для приготовления амальгам редкоземельных элементов.

После окончания электролиза электролит возможно более полно декантируют с амальгамы. Последнюю помещают в стакан и отмывают от осадка сильной струей воды. При немедленном промывании амальгамы последовательными порциями спирта и эфира получается чистый продукт, свободный от всех посторонних примесей и осадка. Амальгаму быстро переносят в эвакуированную трубку из стекла пирекс и немедленно запаивают. Амальгаму также можно хранить в атмосфере инертного газа,

* Иногда в качестве анода берут листок платины. Однако имеет место заметная коррозия анода, которая ведет к загрязнению амальгамы платиной.

** Хлориды редкоземельных металлов лучше всего готовить методом, описанным в синтезе 11. Нерастворимые частицы, получающиеся в результате неполного гидролиза или того, что реакция прошла неполностью, не мешают; они оседают на дно, а прозрачный насыщенный раствор декантируют в электролитическую ячейку.

Таблица 4

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АМАЛЬГАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Количество взятой соли, *г*	Объем C_2H_5OH, *мл*	Концентрация амальгам, весовые проценты	Продолжительность электролиза, час.	Средняя плотность тока, *а/см²*
10,7 $NdCl_3 \cdot H_2O$	40	1,12	25	0,05
10,6 $NdCl_3$	40	3,33	15	0,22
10,6 $NdCl_3$	40	2,66	40	0,05
11,28 $LaCl_3$	120	2,1	39	0,02
13,15 $CeCl_3 \cdot H_2O$	50	0,87	27	0,07
15 $CeCl_3$	90	Хорошая	20	0,02

например CO_2, или под насыщенным раствором электролита. Если амальгаму хранить на воздухе, то наступает быстрое разложение ее с образованием гидрата окиси.

Концентрирование амальгам. Содержание редкоземельного металла в амальгаме можно повысить, удалив ртуть перегонкой при пониженном давлении. Аппарат для перегонки должен быть сделан целиком из стекла, так как корковые и резиновые пробки не выдерживают температуры, необходимой для удаления ртути. Схема такого прибора дана на рис. 2. К пробирке *A* из стекла пирекс (диаметр 25 *мм*), запаянной с одного конца, в точке *B* припаивают кусок трубки, соединяющей пробирку с колбой Вюрца емкостью 250 *мм*, служащей приемником. Верхний конец пробирки оттянут в точке *C*. Через отверстие *D* впускают углекислый газ для вытеснения воздуха. После того как разбавленная амальгама введена в *E*, перегонный аппарат запаивают в точке *C*. Отверстие *D* присоединяют к насосу и систему эвакуируют. Перегонный сосуд помещают на баню из сплава Вуда, и температуру постепенно повышают до 235°. Во избежание взрыва и потери металла нагревание не следует производить быстро.

После удаления ртути жидкая или пастообразная амальгама постепенно превращается в серо-черный порошок, содержащий приблизительно 15 весовых процентов редкоземельного металла. После прекращения выделения

ртути сосуд вынимают из теплой бани и охлаждают. Насос выключают, когда прибор охладится до комнатной температуры. В систему пускают углекислый газ, и сосуд, содержащий концентрированную амальгаму, отпаивают в точке *F*.

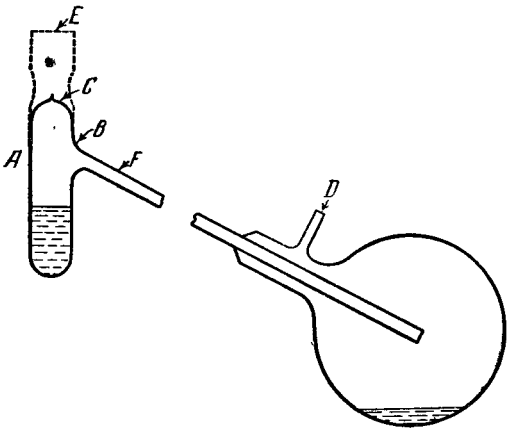


Рис. 2. Прибор для концентрирования амальгамы редкоземельных элементов.

Приготовленные таким образом концентрированные амальгамы обладают значительными пирофорными свойствами и при соприкосновении с воздухом или влагой самовоспламеняются или взрывают. Нагреванием амальгамы в эвакуированной печи до температуры около 1000° можно удалить оставшуюся ртуть и получить редкоземельный металл в очень чистом состоянии [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hopkins, Audrieth,* Trans. Am. Electrochem. Soc., **66**, 135 (1934).
2. *Audrieth, Jukkola, Meints, Hopkins,* J. Am. Chem. Soc., **53**, 1805 (1931).
3. *Jukkola, Audrieth, Hopkins,* J. Am. Chem. Soc., **56**, 303 (1934).
4. *Meints, Hopkins, Audrieth,* Z. anorg. allgem. Chem., **211**, 237 (1933).

7. СУЛЬФИД РТУТИ (КИНОВАРЬ)

$$Hg(C_2H_3O_2)_2 + H_2S \longrightarrow HgS + 2HC_2H_3O_2$$

При взаимодействии сероводорода с хлоридом ртути в нейтральной или кислой среде или при растирании

ртути с серой образуется черный сульфид ртути. Этот сульфид можно превратить в красную модификацию, если при определенных условиях воздействовать на него растворимыми сульфидами щелочных металлов. При соотношении хлорида ртути и тиосульфата натрия большем, чем 1 : 4, получается красная форма сульфида [1]. Красный сульфид можно также получить кипячением Hg(SH)NCS с раствором тиоцианата аммония или пропусканием сероводорода в теплый раствор соли ртути в присутствии уксусной кислоты и избытка тиоцианата или тиомочевины [2, 3].

МЕТОДИКА

35 *г* ацетата ртути и 25 *г* тиоцианата аммония растворяют в 100 *мл* горячей ледяной уксусной кислоты. В горячий раствор пропускают постоянный ток сероводорода до тех пор, пока не закончится осаждение. Затем уксусную кислоту медленно выпаривают (Осторожно! Выделяется HCN!). Получающийся в первый момент черный осадок, по мере выкипания кислоты, превращается в красный. Пока не закончится это превращение, должна присутствовать ледяная уксусная кислота и продолжаться кипение. Следует избегать перегрева. В конце реакции смесь необходимо постоянно перемешивать, иначе может получиться темнокрасный или коричневый продукт.

После полного удаления кислоты продукт охлаждают, прибавляют 200 *мл* дестиллированной воды и фильтруют через воронку Бюхнера. После промывания на фильтре осадок сушат между листами фильтровальной бумаги. Выход 25 *г* (98%).

Если вместо ацетата ртути брать хлорид, то требуется бóльшее количество уксусной кислоты и более длительное нагревание. Цвет изменяется от черного через коричневый и оранжевый до красного. Цвет киновари, полученной из хлорида, не так ярок, как полученной из ацетата.

СВОЙСТВА

Киноварь (уд. вес 7,5—8,1) устойчива при всех температурах, вплоть до температуры ее возгонки (около

580°). Она так же устойчива, как и черная модификация, что дает возможность применять ее в качестве краски для живописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Allen, Crenshaw, Merwin,* Am. Jour. Sci., [4], **34**, 351 (1912).
2. *Venkataramalah, Rao,* J. Sci. Assoc., Maharajah's College, **1**, 41 (1923); C. A., **18**, 626 (1924); Nature, **111**, 775 (1923); C. A. **17**, 2667 (1923).
3. *Weiser,* The Colloidal Salts, New York, 1928, p. 94—96, 118—119

Глава III

8. ФТОРИСТЫЙ БОР

$$6NaBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6NaHSO_4 + 3H_2O$$
$$6NH_4BF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6NH_4HSO_4 + 3H_2O$$

Обычный метод приготовления фтористого бора из фторида кальция, окиси бора и серной кислоты неудовлетворителен, так как дает низкие выходы, продукт загрязнен значительным количеством фтористого кремния и твердый остаток трудно извлекается из реакционной колбы.

Если исходить из борофторида натрия или аммония [1], окиси бора и серной кислоты, то выходы значительно повышаются, продукт лишь слегка загрязнен фтористым кремнием, а остаток растворим в воде.

МЕТОДИКА

А. Приготовление фтористого бора

Смешивают 300 *г* борофторида натрия * и 50 *г* безводной окиси бора; смесь помещают в литровую колбу со стандартным коническим шлифом. Прибавляют около 300 *мл* концентрированной серной кислоты и тщательно смешивают твердую и жидкую фазы взбалтыванием. Затем колбу *A* (рис. 3) соединяют с системой, причем конический шлиф *B* смазывают насыщенной горячей смесью парафина и вазелина с фтористым бором в отношении 1 : 4, а избыток последнего отсасывают при температуре +130°. Кран *D* открывают и систему эвакуируют, затем кран *D* закрывают так, чтобы фтористый бор начал пробулькивать через промывную склянку *E*. Склянка *E* служит для поглощения фтористого водорода и влаги, испаряющейся из колбы и холодильника *C*. Она напол-

* Так как борофторид аммония легче перекристаллизовать, чем борофторид натрия, то можно брать первый в количестве 287 *г*.

нена концентрированной серной кислотой, которая насыщена на холоду окисью бора.

Колбу слегка нагревают. Сперва наступает вспенивание, но его можно приостановить местным нагреванием жидкой поверхности пламенем горелки. После того как вспенивание прекратится, смесь нужно сильно нагреть.

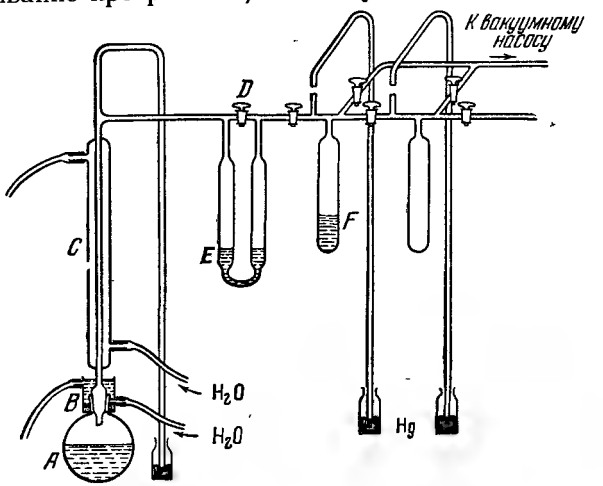


Рис. 3. Прибор для приготовления чистого фтористого бора.

Фтористый бор, который конденсируется в ампуле *F*, перегоняют в соседнюю ампулу. Для этого нагревают дно ампулы *F*, а вторую ампулу охлаждают жидким воздухом. Таким образом, фтористый бор можно очистить перегонкой из одной ампулы в другую, удаляя первую и последнюю фракции. Если нужен очень чистый продукт, то его легко можно получить перегонкой на колонке, описанной Бутом и Бозартом [2]. Подобная перегонка обеспечивает спектрально чистый фтористый бор.

Для перегонки следует брать прибор, сделанный целиком из стекла, и смазку, не содержащую резины, так как фтористый бор быстро ее разрушает. Вокруг конического шлифа *B* рекомендуется сделать рубашку из проточной воды, которая предупреждает расплавление смазки и последующее разъедание стекла.

Во время первого опыта серную кислоту следует насытить некоторым количеством фтористого бора, так как один объем кислоты поглощает около 50 объемов газа. При соблюдении этих предосторожностей получается почти количественный выход.

Б. Приготовление фтористого бора для катализа

Если фтористый бор нужен в качестве катализатора для органических реакций, где такие примеси, как SiF_4, не мешают, можно пользоваться прибором *, изображенным на рис. 4. Газ, полученный по описанной выше методике, пропускают через промывную спираль *E* со смесью серной кислоты и окиси бора, применявшейся в промывной склянке в методике А, затем через ловушку *T* и

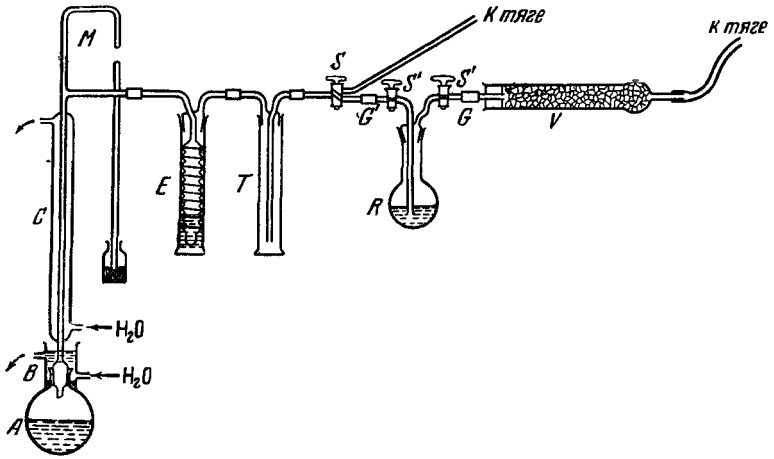


Рис. 4. Прибор для приготовления фтористого бора для катализа.

приемник *R*, содержащий смесь реагирующих органических веществ, избыток фтористого бора уходит через хлоркальциевую трубку *V* в тягу.

* За исключением тех случаев, когда требуется очень чистый фтористый бор, все соединения в приборе можно делать из резины, подгоняя все стеклянные части встык. Однако время от времени соединения необходимо менять.

Количество фтористого бора, поглощенного реагирующими органическими соединениями, можно периодически определять. Для этого трехходовой кран S поворачивают таким образом, чтобы фтористый бор шел через шунт. Краны S' закрывают для того, чтобы приемник R не сообщался с атмосферой. Затем часть прибора от G до G' отделяют и взвешивают.

СВОЙСТВА

Фтористый бор — бесцветный газ, самовозгорающийся на воздухе и обладающий острым удушающим запахом. Он плавится при —127° и кипит при —101°. Критическая температура —12,25°, критическое давление 49,2 *атм.*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Booth, Willson,* J. Am. Chem. Soc., **57**, 2273 (1935).
2. *Booth, Bozarth,* Ind. Eng. Chem., **29**, 470 (1937).

9. БОРОФТОРИД КАЛИЯ

$$4HF + H_3BO_3 \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$$

$$HBF_4 + KOH \longrightarrow KBF_4 + H_2O$$

Соли борофтористоводородной кислоты почти всегда загрязнены фторидами, что объясняется двумя причинами. Во-первых, реакция получения борофторида обратима, во-вторых, соли борофтористоводородной кислоты кристаллизуются обычно в виде гидратов, кристаллизационная вода которых вызывает заметный гидролиз солей. Сушка при высоких температурах заметно увеличивает скорость гидролиза.

Борофторид калия имеет некоторые преимущества перед другими солями борофтористоводородной кислоты. Он может быть очень быстро приготовлен и является одной из наиболее растворимых солей. В обычных условиях он не гидролизуется и может быть высушен без значительного разложения.

МЕТОДИКА

Рассчитанное количество концентрированной (47%) плавиковой кислоты помещают в платиновую * чашку и

* Если не нужна абсолютная чистота, то вместо платинового можно взять сосуд из пластмассы.

ставят на ледяную баню. Затем добавляют малыми порциями, с интервалами в несколько минут, требуемое количество твердой борной кислоты *. После того как вся борная кислота прибавлена, раствор оставляют стоять при комнатной температуре на 5—6 час. для того, чтобы образовалось максимальное количество борофтористоводородной кислоты.

Чашку, содержащую раствор борофтористоводородной кислоты, снова помещают на ледяную баню и медленно, при помешивании, прибавляют 5 н. КОН до появления щелочной реакции по метиловому оранжевому. Раствор держат на ледяной бане до тех пор, пока он не охладится и не образуются кристаллы борофторида калия.

Затем кристаллическую массу отделяют от маточного раствора осторожным декантированием или фильтрованием через воронку Бюхнера. В любом случае продукт несколько раз тщательно промывают холодной дестиллированной водой **, затем 95-процентным этиловым спиртом и, наконец, эфиром. Если кристаллы промывают декантацией, то выход не превышает 75%. Если же не требуется особенно чистый продукт, то раствор фильтруют через воронку Бюхнера; как показывает опыт, в этом случае получается значительно больший выход.

В параллельных опытах 100 *мл* 47-процентной плавиковой кислоты обрабатывали 36,3 *г* чистой борной кислоты, как описано выше. Полученный раствор нейтрализовали 5 н. раствором едкого кали. После промывания и высушивания было получено 63,5 и 69 *г* борофторида калия, что соответствует выходу в 86 и 93%.

СВОЙСТВА

Борофторид калия, приготовленный по описанному выше способу, в сухом состоянии устойчив неопределенно долгое время. Свежие растворы его не дают осадка фторхлорида свинца при взаимодействии с насыщенным

* Если борную кислоту прибавлять большими порциями или через малые интервалы, то теплота реакции вызовет значительное испарение плавиковой кислоты.

** Тщательное промывание водой необходимо для извлечения всех фторидов.

раствором хлорида свинца. Такие растворы устойчивы в течение нескольких часов после приготовления, но затем постепенно гидролизуются. Было найдено, что пробы чистого борофторида калия, приготовленные со всеми предосторожностями, указанными в данной методике, имеют следующий состав:

	Найдено, %	Вычислено, %
K	31,02	31,0
F	60,6	60,4

10. ХЛОРИД ГАЛЛИЯ

$$2Ga + 6HCl \longrightarrow 2GaCl_3 + 3H_2$$

Хлорид галлия можно приготовить прямым соединением элементов при слегка повышенных температурах [1].

Галлий, в противоположность индию, дает при взаимодействии металла с газообразным хлористым водородом не двухххлористую, а трехххлористую соль [2]. Этот метод дает чистый хлорид галлия и, кроме того, исключает применение хлора.

МЕТОДИКА

Хлористый водород (см. синтез 52) сушат пропусканием через ряд промывных склянок с концентрированной серной кислотой и колонку емкостью 100 *мл* с хлоридом кальция. Чистый металлический галлий получают электролизом щелочного раствора соли галлия по методике, описанной Улером и Браунингом [3].

В фарфоровой лодочке отвешивают 1—2 *г* галлия; лодочку помещают в трубку из стекла пирекс длиной 50 *см* и диаметром 2 *см*. Часть этой трубки окружена небольшой электрической печью, температура в которой регулируется реостатом. После того как воздух в трубке вытеснен хлористым водородом, температуру в печи медленно поднимают до 200°. Эту температуру поддерживают до тех пор, пока весь галлий не улетучится из лодочки. При температурах, близких к 75°, реакция протекает медленно; ее лучше проводить при более высоких температурах, так как при этом хлорид галлия сублимируется и осаждается

на более холодных частях стеклянной трубки, и, таким образом, всегда имеется реакционноспособная металлическая поверхность.

После того как металлический галлий исчезнет, прибор охлаждают, отсоединяют источник хлористого водорода и впускают азот для вытеснения хлористого водорода. Возогнанный продукт извлекают из прибора и анализируют на содержание хлора и галлия обычными весовыми методами; хлор определяют в виде хлорида серебра, а галлий — в виде окиси.

Выход 100% на вес взятого галлия.

	Найдено, %	Вычислено, %
Ga	39,42; 39,50	39,59
Cl	60,48; 60,45	60,41

СВОЙСТВА

Хлорид галлия — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 76°. Он легко возгоняется в вакууме вблизи точки плавления. Весьма гигроскопичен, в водной среде легко гидролизуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lecoq de Boisbaudran*, Compt. rend., **86**, 577 (1878); **86**, 756 (1878); **93**, 294, 329 (1881).
2. *Thiel*, Z. anorg. Chem., **40**, 303 (1904).
3. *Uhler, Browning*, Am. J. Sci., [4], **42**, 389 (1916).

11. БЕЗВОДНЫЕ ХЛОРИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

$$R_2O_3 + 6NH_4Cl \longrightarrow 2RCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

Приготовление безводных хлоридов редкоземельных элементов представляет значительный интерес ввиду того, что эти соединения служат исходным материалом для приготовления соответствующих металлов. Получение редкоземельных металлов из их хлоридов осуществляется или непосредственно электролизом солей в расплавленном состоянии или косвенно — электролизом в спиртовой среде с ртутным катодом и последующим термическим разложением получающихся амальгам. Наиболее важными методами приготовления безводных хлоридов, опубликован-

ными ранее, являются следующие:

из металлов, действием сухого хлора, хлористого водорода или хлористого метила [1] при повышенной температуре;

из окислов, действием хлора в присутствии восстановителей [2]; действием только хлористого водорода [3] или действием хлористого водорода в присутствии угля [4], действием четыреххлористого углерода [5], фосгена [6], паров хлористой серы [7] (или смеси однохлористой серы и хлора [8]), нагреванием с пятихлористым фосфором [3], смешиванием с небольшим избытком хлорида аммония и постепенным добавлением смеси в раскаленный докрасна тигель [9];

из сульфидов, нагреванием с сухим хлористым водородом [10];

из карбидов, нагреванием с хлором [11] или в токе хлористого водорода [12];

из кристаллогидратов хлоридов, нагреванием в токе газообразного хлористого водорода [13], прибавлением хлористого аммония к раствору хлоридов, упариванием досуха и нагреванием на воздухе [14] или в токе хлористого водорода [15], дегидратацией в атмосфере фосгена (или смеси окиси углерода и хлора) [16], нагреванием на воздухе и обработкой получающейся смеси хлоридов и оксихлоридов однохлористой серой и хлором или смесью однохлористой серы, хлора и хлористого водорода, с последующим извлечением смеси хлорида и оксихлорида безводным спиртом, фильтрованием, упариванием раствора и удалением органического вещества нагреванием в токе сухого воздуха [17];

из бензоатов, извлечением эфиром, насыщенным сухим хлористым водородом [18].

Ни один из методов, перечисленных выше, не является вполне удовлетворительным для приготовления больших количеств безводных хлоридов редкоземельных элементов. Большая часть методов описывает получение солей, содержащих значительное количество исходного материала. Другие методы пригодны для приготовления лишь нескольких граммов хлорида одновременно.

Метод, основанный на дегидратации кристаллогидратов в токе сухого хлористого водорода, хотя и дает чи-

стый продукт в больших количествах, однако требует тщательного контроля за температурой и отнимает много времени.

Однако этот метод рекомендуется в тех случаях, когда нужно получить препарат высокой степени чистоты.

Методом, описанным ниже, можно получать хлориды в любых количествах. Его можно применить для приготовления безводных хлоридов других металлов, имеющих высокие температуры плавления и кипения, таких, как хлорид магния и марганца; но этот метод не подходит для приготовления летучих хлоридов, таких, как хлорид алюминия [19]. Методика проста, и эксперимент заканчивается в течение 24—36 час. Необходимый прибор легко собрать из материалов, имеющихся в каждой лаборатории.

Метод [20] заключается в нагревании смеси окислов редкоземельных металлов с избытком хлорида аммония до температуры 200° или выше. Гидролиз хлоридов редкоземельных металлов, ведущий к образованию основных соединений, в присутствии избытка хлорида аммония значительно уменьшается. Остаток хлорида аммония целиком удаляется нагреванием в вакууме при 300—320°.

МЕТОДИКА

Аппаратура. На рис. 5 изображен прибор для удаления избытка хлорида аммония. Смесь хлоридов редкоземельных металлов и хлорида аммония помещают в литровую круглодонную колбу *1* из стекла пирекс. Эту колбу помещают в печь *2* и соединяют с трубкой *3* стеклянным шлифом *4*. Соединительная трубка *3* имеет внутренний диаметр 28 *мм*. В месте выхода из печи она переходит в шар *5* объемом около 500 *мл*, который служит приемником для хлорида аммония. Шар *5* соединён резиновой пробкой с ловушкой *6* для частиц хлоридов редкоземельных металлов, которые могут быть увлечены током возгоняющегося NH_4Cl. Ловушка соединена с высоковакуумным насосом при помощи трубки *14*. Давление в системе контролируется манометром *. Печь состоит из двух коробок *7*, сделанных из электролитически чистого железа и

* В системе легко поддерживать вакуум в 0,5—2,0 *мм* ртутного столба.

помещенных одна в другую. Пространство между ними заполнено асбестом *8*. Несколько слоев асбестовых пластин *9* прикреплено болтами к крышке. Внутренняя крышка *10*, через которую проходит соединительная трубка, сделана из двух полукруглых кусков асбестовой пластины.

Обогревательная система состоит из шести нагревателей *11* с напряжением 110 *в* и мощностью в 220 *вт*. Эти

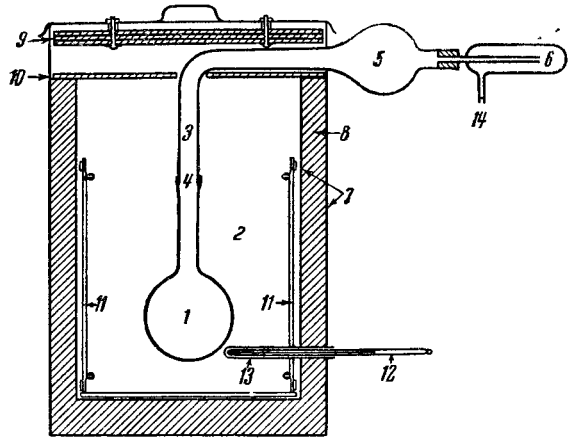


Рис. 5. Печь для синтеза хлоридов редкоземельных элементов.

нагреватели размещены с равными интервалами на внутренней стенке печи. Их концы закреплены болтами на двух железных кольцах, образуя цилиндрическую клетку, которую легко вынимать из печи для проверки или ремонта. Нагреватели соединены параллельно; температура контролируется ламповым щитом. Около дна печи размещен термометр *12*, вставленный в трубку *13* из стекла пирекс. Стеклянный прибор укрепляется в печи на круглой подставке с помощью зажима *.

* Для приготовления небольших количеств хлоридов редкоземельных элементов прибор можно изменить следующим образом: смесь редкоземельного хлорида и хлорида аммония помещают в фарфоровые лодочки, а лодочки — в трубки из стекла пирекс дли-

Тщательно смешивают 50 *г* (0,15 моля) окислов редкоземельных металлов с 100 *г* (1,8 моля) тонкоизмельченного хлорида аммония. Смесь делят пополам и помещают в два керамических сосуда емкостью 500 *мл*, которые нагревают на газовой горелке на сетке, на 10 *см* выше пламени, имеющего высоту 20—25 *см*. Во время нагревания сосуды энергично встряхивают.

Если обрабатывают темноокрашенный окисел, реакция сопровождается изменением цвета смеси. Нагревание продолжают до тех пор, пока пробные порции не будут давать совершенно прозрачные растворы или будут давать только слабую опалесценцию. Эта процедура обычно требует 1—3 час.

После того как будет обнаружено, что смесь целиком растворима, ее переносят в колбу *1* прибора, описанного выше, помещают в печь и создают вакуум. Затем в течение 2—3 час. температуру печи поднимают до 300—320° и поддерживают на этой точке до тех пор, пока не перестанет сублимироваться хлористый аммоний. Для проверки полноты удаления хлорида аммония достаточно приподнять внешнюю крышку печи на несколько минут и посмотреть, образуется ли сублимат на незащищенной части соединительной трубки. Затем нагревание продолжают еще 2—3 час. для полного удаления хлорида аммония. Нагревание в вакууме продолжается 12—30 час. Продукт оставляют охлаждаться под вакуумом, и затем в прибор впускают сухой воздух.

Для того чтобы отделить колбу от соединительной трубки, их нужно вынуть из печи и осторожно нагреть шлиф. Полученный хлорид быстро переносят в сухую посуду, которую надежно закрывают *.

Хлорид получается в виде мелкого порошка. Он исключительно гигроскопичен и интенсивно реагирует

ной около 50 *см* и внутренним диаметром 25 *мм*. Один конец трубки запаивают, а другой конец соединяют через ловушку с вакуумом. Часть трубки, в которой находятся лодочки, нагревают в трубчатой печи до нужной температуры.

* Для перенесения продукта из реакционной колбы в банку для хранения предлагается следующая методика. Берут воронку, сделанную из куска стеклянной трубки, надевают на горло реакционной колбы, а оттянутый конец ее вставляют в банку и, закрепив конструкцию, переворачивают банкой вниз.

с водой. Водный раствор прозрачен или только слегка мутен. Ион аммония отсутствует. Аналитические данные, приведенные в табл. 5, указывают на то, что в каждом случае продукт, полученный по описанной методике, состоит из очень чистых хлоридов редкоземельных металлов.

Таблица 5

АНАЛИЗЫ

Состав окисла (соотношение металлов)	Cl, %		Редкоземельные элементы, %	
	найдено	рассчитано	найдено	рассчитано
95% La, 5% Pr	42,82	43,35	56,85	56,65
95% La, 5% Pr	43,46	43,35	56,61	56,65
60% La, 40% Pr	43,29	43,22	56,28	56,78
Чистый Nd	42,77	42,43	57,3	57,57

Так как окислы редкоземельных элементов всегда содержат различные количества карбонатов и гидроокисей, то невозможно точно подсчитать выход. Однако выходы, приведенные в табл. 6, рассчитанные на чистые окислы редкоземельных элементов, показывают, что этот метод вполне удовлетворителен *.

Таблица 6

ВЫХОДЫ

Состав окисла (соотношение металлов)	Вес взятого окисла, г	Вес взятого NH_4, г	Вес полученного хлорида, г	Выход, %
60% La, 40% Pr	50,00	100	66,0	89,7
35% La, 5% Pr, 60% Nd .	50,00	100	64,5	86,0
60% La, 40% Pr	50,00	100	89,70	93,7
60% La, 40% Pr	50,54	100	67,63	90,0
Чистый Nd	75,56	150	107,52	95,5

* Соли редкоземельных элементов, прилипшие к стенкам сосуда (или употреблявшиеся для пробы), легко растворяются в разбавленной HNO_3, осаждаются в виде оксалатов и прокаливаются до окислов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muthmann, Kraft,* Ann., **325,** 261 (1902).
2. *Didier,* Compt. rend., **101,** 882 (1885).
3. *Matignon,* Ann. chim. phys., [8], **8,** 364 (1906).
4. *Pettersson,* Z. anorg. Chem., **4,** 1 (1893).
5. *Meyer,* Ber., **20,** 681 (1887).
6. *Chauvenet,* Compt. rend., **152,** 87 (1911).
7. *Hicks,* J. Am. Chem. Soc., **33,** 1492 (1911).
8. *Bourion,* Ann. chim. phys., [8], **20,** 547 (1910).
9. *Hodkinson,* J. Soc. Chem. Ind., **33,** 445 (1914).
10. *Muthmann, Stützel,* Ber., **32,** 3413 (1899).
11. *Moissan,* Compt. rend., **122,** 357 (1895); **131,** 595 (1900).
12. *Pettersson,* Ber., **28,** 2419 (1895).
13. *Kleinheksel, Kremers,* J. Am. Chem. Soc., **50,** 959 (1928).
14. *Hermann,* J. prakt. Chem., **82,** 385 (1861).
15. *Balke,* ам. пат. 1289079; C. A., **13,** 773 (1919).
16. *Heap, Newberry,* англ. пат. 130626, 131029; C. A., **14,** 99, 210 (1920); ам. пат. 1331257; C. A., **14,** 1193 (1920); каиад. пат. 200907; C. A. **14,** 2399, 1920.
17. Герм. пат. 268827; C. A., **8,** 1861 (1914).
18. *Brauman, Takvorian,* Compt. rend., **194,** 1579 (1932).
19. *Audrieth, Reed, Schmidt,* неопубликованные работы.
20. *Reed, Hopkins, Audrieth,* J. Am. Chem. Soc., **57,** 1159 (1935).

Глава IV

12. ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

$$C + 2F_2 \longrightarrow CF_4$$

Четырехфтористый углерод получают пропусканием газообразного фтора над мелко измельченным углем (норит) [1]. Если нужно получить низшие фториды углерода, то следует избегать применения древесного угля в качестве исходного материала, а также в особенности сахарного, так как они дают большое количество высших фторидов углерода. Норит является лучшим исходным материалом для получения высоких выходов четырехфтористого углерода.

МЕТОДИКА

Уголь помещают в медную трубку длиной 25 *см* и внешним диаметром 2 *см,* оба конца которой закрыты колпачками с винтовыми нарезками, заканчивающимися медными трубочками меньшего диаметра. Все соединения спаиваются. Конец выходной трубки вставляют в резиновую пробку, имеющую два отверстия. Пробка должна подходить к широкогорлой колбе. В колбе должно находиться такое количество 6 н. едкого натра, чтобы он покрывал конец медной трубки на 0,5—1 *см*. Раствор щелочи служит для поглощения HF или SiF_4, которыми может быть загрязнен фтор. В другое отверстие резиновой пробки вставляют стеклянную трубочку, соединяющуюся с приемником, где газ собирается над водой. Нужно избегать гидростатического давления, большего чем 3 *см*.

Фтор поступает через медную трубку со скоростью 1—3 *л/час*. Начало реакции заметно по разогреванию реакционной трубки около входного отверстия. Распространение тепла по трубке показывает, какая часть угля вступила в реакцию.

Полученный газ сушится над P_2O_5. Примеси состоят в основном из C_2F_6 и высших фторидов, а также из O_2 и OF_2 (из непрореагировавшего F_2 и раствора NaOH).

Полное отделение CF_4 от примесей производится фракционированной перегонкой в усовершенствованной колонке [2]. Последние следы C_2F_6 трудно удалить только перегонкой из ампулы в ампулу. При температуре жидкого воздуха четырехфтористый углерод сжижается в бесцветную жидкость, содержащую белый осадок (C_2F_6). Количество осадка зависит от чистоты продукта.

СВОЙСТВА

Чистый CF_4 плавится при —183,6° и кипит при —127,8°. Теплота испарения 2947 *кал;* теплота образования около 183,500 *кал*; $S°_{298} \approx 63$ *кал* на градус; $\Delta F°_{298} \approx -173{,}500$ *кал* из С и F_2. Газ очень инертен. Он не разрушает стекло даже при высоких температурах. С металлическим натрием этот газ реагирует только при нагревании.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ruff, Keim,* Z. anorg. allgem. Chem., **192**, 249 (1930); *Ruff, Bretschneider,* там же, **217**, 1 (1934).
2. *Booth, Bozarth,* Ind. Eng. Chem., **29**, 470 (1937).

13. КОМПЛЕКСНЫЕ ОКСАЛАТЫ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И КОБАЛЬТА

$$M'_3[M(C_2O_4)_3]''' \cdot 3H_2O$$

Описаны различные типы комплексных оксалатов металлов; наиболее известны оксалаты трехвалентных металлов, содержащие ион $[M(C_2O_4)_3]'''$, где М представляет собой один из трехвалентных ионов. У комплексных соединений такого типа количество кристаллизационной воды различно, но соли, содержащие одинаковое количество молекул воды, часто образуют изоморфные ряды.

Бергман и Фокс [1] недавно показали, что хромооксалат и кобальтиоксалат калия осаждают глицин из смеси аминокислот.

Ниже приведено несколько методик приготовления комплексных оксалатов.

А. Алюмооксалат калия

$$K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + 3KHC_2O_4 \longrightarrow K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$$

Раствор 67 *г* (0,1 моля) сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ обрабатывают раствором 24 *г* едкого натра. Осаждающуюся гидроокись алюминия отфильтровывают, промывают и кипятят с раствором 76,8 *г* гидрооксалата калия (или смеси 55,2 *г* моногидрата оксалата калия и 37,8 *г* дигидрата щавелевой кислоты) приблизительно в 800 *мл* воды. Нерастворившуюся часть гидроокиси алюминия отфильтровывают и фильтрат упаривают до кристаллизации. Выход почти количественный.

Б. Ферриоксалат калия

$$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3BaC_2O_4 \longrightarrow Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaSO_4$$

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O \longrightarrow 2K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$$

Смесь, состоящую из 25 *г* сульфата железа, 50 *г* оксалата бария, приготовленного из 50 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 29,3 *г* $Na_2C_2O_4$, и 27,3 *г* одноводного оксалата калия, помещают в 600 *мл* воды и нагревают несколько часов на паровой бане. После отделения $BaSO_4$ фильтрат упаривают до 100 *мл* и затем охлаждают. Кристаллизуется светлозеленый ферриоксалат калия с почти количественным выходом.

Любая растворимая соль железа в присутствии оксалат-ионов дает комплексную форму. Если исходить из сульфата железа и оксалата бария, получается чистый продукт.

В. Кобальтиоксалат калия [2]

$$K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$$

$$H_2C_2O_4 + CoCO_3 \longrightarrow CoC_2O_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2CoC_2O_4 + 4K_2C_2O_4 + PbO_2 + 4HC_2H_3O_2 \longrightarrow$$
$$2K_3[Co(C_2O_4)_3] + 2KC_2H_3O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$$

Растворяют 23,8 *г* (0,2 моля) карбоната кобальта в смеси 25,2 *г* щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), 73,7 *г*

оксалата калия ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) и 500 *мл* горячей воды. После охлаждения раствора до 40° медленно добавляют при интенсивном перемешивании 23,9 *г* двуокиси свинца (см. синтез 16), а затем по каплям прибавляют 25 *мл* ледяной уксусной кислоты. Перемешивание продолжают один час, причем цвет изменяется от красного до темно-зеленого. Двуокись свинца, не вошедшую в реакцию, отфильтровывают и осаждают оксалатный комплекс кобальта прибавлением 500 *мл* спирта. Комплексная соль выделяется в виде игл изумрудно-зеленого цвета, чувствительных к свету и нагреванию. Выход 70 *г* (71%).

Г. Хромооксалат калия [3]

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 + 2K_2C_2O_4 \longrightarrow \underset{K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O}{2K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O} + 6CO_2 + H_2O$$

К раствору 23 *г* оксалата калия и 55 *г* щавелевой кислоты в 800 *мл* воды добавляют маленькими порциями, при сильном перемешивании, 19 *г* измельченного бихромата калия. После окончания реакции раствор упаривают почти досуха и оставляют для кристаллизации. Хромооксалат образуется в виде темнозеленых кристаллов с ярко синей опалесценцией. Выход 49 *г* (90%).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bergmann, Fox*, J. Biol. Chem., **109**, 317 (1935).
2. *Sorensen*, Z. anorg. Chem., **11**, 2 (1896).
3. *Graham*, Ann., **29**, 9 (1839).

14. ТРИБРОМСИЛАН (СИЛИКОБРОМОФОРМ)

$$Si + 3HBr \longrightarrow SiHBr_3 + H_2$$
$$(Si + 4HBr \longrightarrow SiBr_4 + 2H_2)$$
$$(Si + 2HBr \longrightarrow SiH_2Br_2)$$

Трибромсилан обычно готовят пропусканием HBr над нагретым кремнием [1, 2, 3, 4] или над силицидом, например таким, как силицид меди [5]. Получающийся тетрабромид кремния, содержащий несколько процентов три- и дибромсилана, очищают, если нужно, от следов брома

встряхиванием со ртутью и подвергают фракционированной перегонке. Замена кремния силицидами металлов не влияет на выход бромоформа. Соответствующая методика поэтому не приводится.

МЕТОДИКА

Прибор делают целиком из стекла пирекс и собирают, как показано на рис. 6. Газообразным водородом, пропущенным через несколько колонок *A*, содержащих плавленый КОН *, вытесняют воздух из системы. Трубка *B*

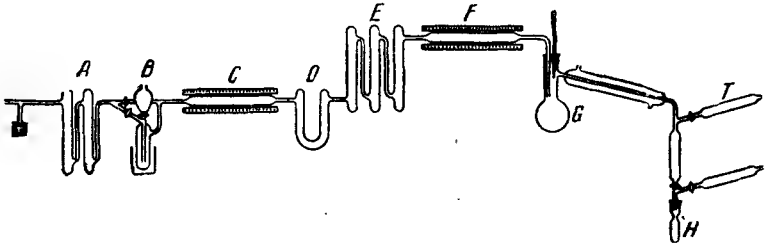


Рис. 6. Прибор для синтеза трибромсилана.

содержит бром, подогретый на водяной бане до 45°. При пропускании водорода через бром образуется смесь, которая проходит над каталитической трубкой *C*, содержащей платинированный асбест, нагретый электрической муфтой до 200° (см. синтез 53).

На выходе из трубки *C* газовая смесь состоит из бромистого водорода и водорода вместе со следами брома. Бром поглощается в трубке *D* бромидом железа (которое частично обезвоживается при температуре 100°) или слегка влажным красным фосфором. Колонки *E*, заполненные свежерасплавленным бромидом кальция **, служат для сушки газов перед поступлением их в реакционную трубку *F*, заполненную измельченным кремнием

* Продажный КОН лучше переплавить в никелевом тигле и вылить на холодную поверхность (например, медный лист). Когда он затвердеет и остынет, расколоть на кусочки, подходящие по размеру для загрузки в адсорбционные колонки.

** Если готовят большие количества трибромсилана, то бромид кальция и бромид железа необходимо часто менять.

(около 40 меш, содержащий в среднем 97,5% Si), и нагревается в электрической печи или муфте до 360—400°.

Газообразные продукты конденсируются в колбе *G*, глубоко погруженной в сосуд Дюара, наполненный спиртом, охлажденным до —30° твердым CO_2. При более низких температурах твердый тетрабромид кремния может забивать соединительную трубку. Не вошедший в реакцию бромистый водород и водород отводятся из системы в тягу через трубку *T*, заполненную хлоридом кальция.

Сырой продукт подвергают дважды фракционированной перегонке; первую перегонку производят прямо из колбы *G* в ампулу *H*.

Первую фракцию собирают до 125°, вторую — от 125 до 154°. Когда ампула *H* наполнится, кран закрывают, а ампулу запаивают и заменяют новым приемником, который предварительно эвакуируют. Эти предосторожности необходимы, так как трибромсилан самопроизвольно воспламеняется и легко гидролизуется.

Скорость тока водорода (3—4 пузырька в секунду) поддерживают таким образом, чтобы 60 *г* брома испарились в течение 5 час. Это дает около 57 *г* смешанных галогенидов в сыром продукте.

Увеличение скорости тока бромистого водорода и уменьшение количества кремния в реакционной трубке ведут к увеличению выхода трибромсилана.

Вторую перегонку удобно производить в приборе, изображенном на рис. 7.

Спиральная, фракционная колонка окружена воздушной рубашкой из стекла пирекс, через которую пропускают сжатый воздух, предварительно подогретый до температуры несколько более низкой, чем температура кипения собираемой фракции *.

Воздух удобно подогревать пропусканием через фарфоровую трубку, помещенную в обогреваемый электричеством рукав.

Запаянные пробирки *T* с фракциями от первой перегонки помещают в высокие вертикальные трубки, на дно

* Вместо этой колонки можно взять фракционную колонку с паровой рубашкой.

которых предварительно кладут стеклянную вату. Внутрь пробирок помещают магнитные молотки (железный стержень, облицованный стеклом), после чего трубки запаивают.

Всю систему хорошо эвакуируют для удаления влаги, одновременно осторожно подогревая стенки слабым пламенем горелки. Затем пробирки с веществом разбивают

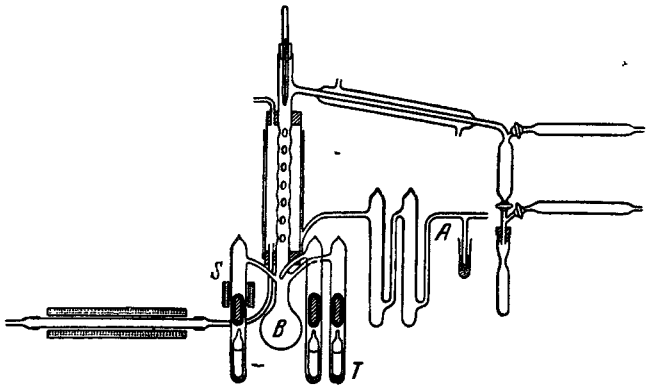


Рис. 7. Прибор для очистки трибромсилана.

действием соленоида *S*, и нужные фракции перегоняют в центральную колбу *B*, охлаждаемую смесью твердой углекислоты со спиртом. Когда нужные фракции собраны в *B*, вертикальные трубки отпаивают около фракционной колонки и содержимое *B* перегоняют по методике, описанной ранее для перегонки сырого продукта. Перегонку удобнее проводить в системе, заполненной сухим азотом, впускаемым через боковую трубку *A* при атмосферном давлении. Собирают фракции, кипящие при 64,0, 111,8 и 153,4° (с поправкой), соответствующие ди-, три- и тетрабромсилану.

Выход трибромсилана, полученный перегонкой сырого продукта, около 60—70%.

Пробу на чистоту производят измерением объема водорода, выделяющегося при разложении щелочью навески силикобромоформа:

$$SiHBr_3 + 5NaOH \longrightarrow 3NaBr + Na_2SiO_3 + H_2 + 2H_2O.$$

Объем водорода измеряют газовой бюреткой, присоединенной к реакционной колбе. Ожидают, пока в системе не установится постоянная температура, и делают поправку на поверхностное натяжение раствора и на безвоздушное пространство внутри капсюли. Так,

навеска 0,8588 дает 71,4 *мл* H_2; вычислено 71,6 *мл* (0°; 760 *мм*)
„ 0,5882 „ 49,5 *мл* H_2; „ 49,0 *мл* (0°; 760 *мм*)

Эти данные, вместе с температурами кипения и плавления, являются лучшим критерием чистоты, чем анализ на Si или Br, так как если и присутствует небольшое количество тетрабромида кремния, то это мало повлияет на процентный состав.

СВОЙСТВА

Трибромсилан — бесцветная, подвижная жидкость с температурой кипения 111,8° и затвердевающая в виде белой массы с температурой плавления —73,5°. Жидкость в значительной степени может переохлаждаться. Она самопроизвольно воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Давление паров при 0° равно 8,8 *мм*, что может быть выражено с точностью до нескольких десятых долей процента уравнением

$$\lg P = \frac{-1819{,}5}{T} + 7{,}6079.$$

Холодная вода целиком гидролизует его с образованием кремнемуравьиного ангидрида $H_2Si_2O_3$ и HBr.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Besson, Fournier*, Compt. rend., **151**, 1055 (1911).
2. *Buff, Wöhler*, Ann., **104**, 99 (1857).
3. *Gatterman*, Ber., **22**, 193 (1889).
4. *Schumb, Young*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1464 (1930).
5. *Combes*, Compt. rend., **122**, 531 (1896); Bull. Soc. Chim., [3], **7**, 242 (1892).

15. ВЫСШИЕ ХЛОРИДЫ КРЕМНИЯ

$$CaSi_x + Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + Si_yCl_{2y+2}\ (y = \text{от } 1 \text{ до } 6)$$

Можно получить шесть членов гомологического ряда хлоридов кремния, Si_yCl_{2y+2}, однако только первые три из

них представляют практический интерес. Гексахлордисилан может быть приготовлен различными способами:

1. Действием тетрахлорида кремния на кремний при 1000° или выше [1].

2. Действием хлора [2] и хлоридов ртути [3] на гексаиодсилан.

Смесь всех высших хлоридов может быть приготовлена действием электрического разряда на смесь водорода и тетрахлорида кремния [4]. Наиболее приемлемым способом приготовления этих хлоридов является хлорирование сплавов кремния, особенно магния [5, 6] и железа [7]. Для последнего случая описаны детали для приготовления этих хлоридов в больших количествах в лабораторных условиях.

МЕТОДИКА

Из ряда применяемых сплавов кремния наиболее удобным для получения его хлоридов является сплав с кальцием *.

Хлор, высушенный пропусканием через концентрированную серную кислоту, поступает в реакционную трубку из стекла пирекс (диаметром 34 *мм* и длиной около 120 *см*), наполовину заполненную 250 *г* сплава кальция с кремнием, измельченного до небольших кусочков (диаметром около 1 *см*). Сплав во время реакции с хлором расширяется, и если его брать слишком много, то он может забить трубку так плотно, что остановит ток хлора. Реакционную трубку устанавливают с наклоном в 10°, конец ее оттягивают и присоединяют к перегонной колбе емкостью 1 *л*, служащей приемником. Электронагревательную спираль обматывают вокруг реакционной трубки и продвигают по ней во время реакции сплава с хлором.

Для того чтобы избежать разложения высших хлоридов кремния, очень важно, чтобы одновременно нагревалась только небольшая часть реакционной трубки. Во время впуска хлора в реакционную трубку температура спирали должна быть около 250°; когда начнется интенсивная реакция, температуру понижают до 150°. Наилуч-

* Сплав кальций-кремний содержал 30—35% Ca.

шая скорость тока хлора — меньше чем 2 пузырька в секунду. При этих условиях в течение 12—14 дней будет израсходован весь сплав кальция с кремнием и получится около 700 *мл* жидких хлоридов кремния.

Если придерживаться описанной выше методики, т. е. поддерживать низкую температуру (150°) и небольшую скорость пропускания хлора (не больше 100 пузырьков в минуту), то можно получить 35-процентный выход хлоридов, кипящих выше, чем тетрахлорид кремния, тогда как при более высоких температурах и бóльших скоростях тока хлора выход значительно понижается. Более 65% продуктов хлорирования падает на $SiCl_4$, около 30% — на Si_2Cl_6, 4% — на Si_3Cl_8 и 1% — на Si_4Cl_{10}, Si_5Cl_{12} и Si_6Cl_{14}.

Если нужно получить только чистый тетрахлорид кремния, то можно достичь теоретического выхода, проводя реакцию при высоких температурах и бóльшей скорости тока хлора.

Тетрахлорид кремния легко перегоняется из смеси высококипящих хлоридов при атмосферном давлении; при этом последние не разлагаются. Смесь других хлоридов перегоняют при пониженном давлении, разделяя ее на три основные фракции: 1) Si_2Cl_6; 2) Si_3Cl_8 и 3) остаток в перегонной колбе, состоящий из Si_4Cl_{10}, Si_5Cl_{12} и Si_6Cl_{14}. Остаток собирают и перегоняют вместе с другими подобными остатками. Если три последних хлорида нужно собрать в возможно бóльших количествах, то давление, при котором идет перегонка, нужно держать очень низким, иначе может начаться интенсивное разложение (которое можно заметить по появлению черноватого налета кремния в перегонной колбе). Для получения чистого продукта каждую фракцию необходимо перегнать вторично. Гексахлордисилан можно перегнать при атмосферном давлении; другие хлориды нужно перегонять при пониженном давлении.

СВОЙСТВА

При обычных условиях хлориды кремния представляют собой бесцветные жидкости, за исключением Si_6Cl_{14}, который является белым твердым веществом. Все они с

легкостью гидролизуются и дымят на воздухе. При нагревании пары высших хлоридов воспламеняются на воздухе.

Точки кипения членов гомологической серии следующие [8]: $SiCl_4$ 56,9°; Si_2Cl_6 147°; Si_3Cl_8 216°; Si_4Cl_{10} 150° (15 *мм*), Si_5Cl_{12} 190° (15 *мм*) и Si_6Cl_{14} возгоняется в вакууме при 200°.

Давление паров Si_2Cl_6 и Si_3Cl_8 при различных температурах следующее:

Si_2Cl_6

Давление, *мм* . .	12	20	50	105	130	150	200
Температура, °С	40	50	65	84	92	95	102

Si_2Cl_8

Давление, *мм*	17	30	60	80	90	110
Температура, °С . . .	100	113	129	139	143	149

ЛИТЕРАТУРА

1. *Troost, Hautefeuille*, Ann. Chim. Phys. [5], **7**, 459 (1871).
2. *Friedel*, Compt. rend., **73**, 1011 (1871).
3. *Friedel, Ladeuburg*, Ann., **203**, 253 (1880).
4. *Besson, Fournier*, Compt. rend., **152**, 603 (1911).
5. *Gatterman, Ellery*, Ber., **32**, 1114 (1899).
6. *Gatterman, Weinlig*, Ber., **27**, 1943 (1894).
7. *Martin*, J. Chem. Soc., **105**, 2836, 2860 (1914); Ber., **45**, 2097 (1912); там же, **46**, 2442, 3289 (1913).
8. *Mellor*, Comp. Treatise on Inorg. and Theoret. Chem. VI, 971; Int. Crit. Tables, Vol. I, p. 162.

16. ДВУОКИСЬ СВИНЦА

$$2Pb(C_2H_3O_2)_2 + Ca(ClO)_2 + 4NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2PbO_2 + CaCl_2 + 4NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$$

Двуокись свинца широко применяется в качестве окислительного агента. Она реагирует с сильными основаниями с образованием плюмбатов, M_2PbO_3, и растворяется в сильных кислотах, давая, видимо, соли свинца; реагирует со слабыми кислотами, такими, как уксусная (см. приготовление тетраацетата свинца, синтез 17).

Двуокись свинца можно приготовить многими способами. Анодное окисление солей свинца в кислой среде дает безводный PbO_2, а в щелочной среде получается гидратированный продукт, вероятно H_2PbO_3.

Двуокись свинца можно также получить действием концентрированной HNO_3 на сурик. Однако проще всего она получается действием окислительных агентов на соли свинца в щелочной среде. В качестве окислителя обычно применяют гипохлорит. Однако можно брать и перманганат, перекись натрия, феррицианид или другие окислительные агенты.

МЕТОДИКА

Приготовляют растворы 20 *г* ацетата свинца в 50 *мл* воды и 10 *г* едкого натра в 90 *мл* воды и тщательно их перемешивают. К этой смеси прибавляют 80 *мл* профильтрованного раствора гипохлорита, приготовленного растворением 14 *г* гипохлорита * в 200 *мл* воды. После тщательного перемешивания смесь медленно нагревают до кипения и кипятят еще несколько минут. Если пробная порция (после фильтрования и обработки несколькими каплями гипохлорита) показывает, что окисление не закончено, можно добавить еще 10 *мл* раствора гипохлорита и снова прокипятить раствор. Это повторяется до тех пор, пока окисление не закончится.

Осадку дают осесть, после чего его промывают 5—6 раз декантацией. Затем осадок тщательно перемешивают с 50 *мл* 6 н. азотной кислоты для удаления плюмбита кальция или гидрата окиси свинца и снова несколько раз промывают декантацией. Наконец, фильтруют и высушивают на воздухе. Выход почти количественный.

СВОЙСТВА

Двуокись свинца — коричневый порошок с плотностью 8,90—9,19. При нагревании свыше 310° теряет половину кислорода, превращаясь в окись; при более низких

* Гипохлорит должен быть химически чистым и содержать около 65% свободного хлора. Если такого гипохлорита не имеется, то берут обычный отбеливающий порошок, но в двойном количестве.

температурах на солнечном свету дает сурик Pb_3O_4. Двуокись свинца практически нерастворима в воде, но заметно растворяется в минеральных кислотах.

17. ТЕТРААЦЕТАТ СВИНЦА

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \longrightarrow Pb(OOCCH_3)_4 + 2Pb(OOCCH_3)_2 + 4H_2O$$

$$4(CH_3CO)_2O + 4H_2O \longrightarrow 8CH_3COOH$$

$$2Pb(OOCCH_3)_2 + Cl_2 \longrightarrow Pb(OOCCH_3)_4 + PbCl_2$$

Тетраацетат свинца, как и большинство солей металлов высокой валентности, можно получать электролитическим окислением диацетата [1] или косвенно, через сульфат [2]. Несмотря на хорошие выходы, метод неудобен. Колсон [3] предлагает готовить тетраацетат свинца обработкой хлором уксуснокислого раствора диацетата свинца. При этом в эквимолекулярных количествах образуются дихлорид и тетраацетат свинца, которые разделяются перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Обычно тетраацетат свинца готовят по методу Димрота и Швейцера [4], делая иногда некоторые видоизменения [5, 6].

Предлагаемая ниже методика является видоизменением метода Димрота и Швейцера.

МЕТОДИКА

В трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную термометром и механической мешалкой с ртутным затвором, помещают смесь 1080 *г* ледяной уксусной кислоты и 360 *г* уксусного ангидрида и затем постепенно добавляют небольшими порциями 600 *г* сухого сурика, быстро перемешивая смесь. Нужно следить, чтобы температура не поднялась выше 65°. К концу реакции осторожно подогревают колбу для окончательного превращения окисла в ацетат. После охлаждения смеси осадок ацетата свинца отсасывают через большую воронку (раствор фильтруется медленно) и промывают ледяной уксусной кислотой. Выход около 300 *г*.

Из маточного раствора можно дополнительно получить по методу Колсона [3] около 200 *г* продукта. Жидкость снова помещают в реакционную колбу, нагревают до 80° при перемешивании и пропускают туда ток сухого хлора.

Когда реакция закончена, раствор фильтруют еще горячим и осажденный хлорид свинца промывают горячей ледяной уксусной кислотой. После охлаждения тетраацетат свинца выделяется из фильтрата. Эта вторая порция загрязнена хлоридом свинца. Для получения чистого продукта необходимо произвести перекристаллизацию.

СВОЙСТВА

Тетраацетат свинца кристаллизуется в виде бесцветных призм с температурой плавления 175—180°. Соль неустойчива на воздухе, быстро гидролизуется, давая коричневую двуокись свинца. Эту реакцию можно использовать для определения влаги в газах. Тетраацетат свинца несколько растворим в хлороформе, четыреххлористом углероде и бензоле, и если растворитель совершенно безводный, то тетраацетат можно извлечь неизмененным. Умеренно растворим в холодной уксусной кислоте, хорошо — в горячей. Димрот и Швейцер [4] показали, что в уксуснокислом растворе тетраацетат свинца можно употреблять в качестве окислительного агента для многих целей. Тетраацетат свинца растворяется в концентрированных галоидоводородных кислотах, давая кислоты состава H_2PbX_6.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Elbs, Rixon*, Zeit. Elektrochem., **9**, 267 (1903).
2. *Elbs, Fischer*, Zeit. Elektrochem., **7**, 345 (1900).
3. *Colson*, Bull. Soc. chim., [3], **31**, 423 (1904).
4. *Dimroth, Schweizer*, Ber., **56**, 1375—1385 (1923).
5. *Hutchinson, Pollard*, J. Chem. Soc., **69**, 221 (1896).
6. *Dimroth, Friedeman, Kämmerer*, Ber., **53**, 485 (1920).

18. БЕЗВОДНЫЙ ТЕТРАБРОМИД ЦИРКОНИЯ

$$ZrO_2 + 2C + 2Br_2 \longrightarrow ZrBr_4 + 2CO$$

Тетрабромид циркония готовят пропусканием брома в токе углекислоты [1, 2] или азота [3] над смесью двуокиси циркония и приготовленного из сахара угля, а также действием паров брома на металлический цирконий [4, 5], на карбид [5] или нитрид циркония [6]. Описываемый ниже метод составлен по схеме Хонигшмита, Цинтля и Гонзалеса [3].

МЕТОДИКА

Смесь 18 *г* окиси циркония и 80 *г* мелкоизмельченного угля, приготовленного из сахара, равномерно распределяют в трубке из стекла пирекс длиной 90 *см* и диаметром 35 *мм*, на расстоянии 20 *см* от одного конца и 40 *см* от другого. Таким образом, слой должен занимать 30 *см*. Для нагревания смеси угля и двуокиси циркония применяется стеклянная трубка больших размеров (длина 40 *см*, диаметр 50 *мм*), обмотанная электрической спиралью, дающей температуру 560°. Конец реакционной трубки, близкий к реакционной смеси, закрыт корковой пробкой * с вводной трубкой, через которую поступает сухой азот. Температуру постепенно поднимают до 560°, затем в прибор подают азот. При нагревании на верхней части реакционной трубки собирается влага, которую удаляют пламенем горелки.

Когда пары воды целиком удалены, конец трубки закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой (хлорид кальция не следует набивать слишком плотно во избежание закупоривания). Азот, пропускаемый через бром со скоростью приблизительно одного пузырька в секунду, поступает в реакционную трубку. Во время реакции в трубке, на несколько сантиметров выше печки, сублимируется тетрабромид циркония.

Основная масса этого сублимата накапливается на небольшом участке трубки, образуется пробка, которую можно удалить при нагревании открытым пламенем. Значительное количество брома выносится током азота даже через хлоркальциевую трубку **.

Когда реакция закончена, бром появляется в конце прибора. Время, необходимое для реакции, зависит от скорости тока брома и обычно равно 24 час.

ОЧИСТКА

Во время охлаждения печи до комнатной температуры через нее пропускают ток азота. Затем продукт реакции,

---

* Пробки замазаны коллодием для того, чтобы в прибор не попали воздух и влага.

** Быстрый ток азота через прибор может вызвать конденсацию брома в хлоркальциевой трубке, особенно если хлористый кальций набит слишком плотно.

весом около 45 *г*, переносят в прибор для возгонки в вакууме.

Прибор состоит из трубки стекла пирекс (20 *см* × × 12 *мм*) с краном на одном конце; другой конец трубки припаян к трубке размером 20 *см* × 24 *мм*. В месте спая трубок проложена стеклянная вата. Для того чтобы предотвратить реакцию с влагой воздуха, сырой бромид следует возможно быстрее переносить в большую трубку. Температуру печи постепенно повышают до 280° при давлении 1 *мм*, при этом тетрабромид циркония сублимируется через слой стеклянной ваты и собирается в виде компактной кристаллической массы в той части меньшей трубки, которая находится вне печки. Для возгонки требуется около двух часов. Выход 36 *г*, что соответствует 60% от теоретического. Данные анализа:

	Найдено, %		Вычислено, %
Zr	22,30;	22,33	22,20
Br	77,68;	77,76	77,79

СВОЙСТВА

Тетрабромид циркония — белая, очень гигроскопичная кристаллическая соль. При растворении ее в воде выделяется тепло и образуется бромид циркония. Тетрабромид растворяется также в таких растворителях, как спирт и эфир, реагирует с аммиаком при низких температурах, давая аммиакаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Melliss*, Bull. soc. chim., **14**, 204 (1870).
2. *Matthews*, J. Am. Chem. Soc., **20**, 839 (1898).
3. *Hönigschmidt, Zintl, González*, Z. anorg. allgem. Chem., **139**, 293 (1924).
4. *Bailey*, Chem. News, **60**, 17 (1889).
5. *Stähler, Denk*, Ber., **38**, 2611 (1905).
6. *Wedekind*, Z. anorg. Chem., **45**, 385 (1905).

19. БЕЗВОДНЫЙ БРОМИД ТОРИЯ

$$ThO_2 + 2C + 2Br_2 \longrightarrow ThBr_4 + 2CO$$

Метод приготовления бромида тория, описываемый ниже, является комбинацией метода Труста и Уврарда [1]

с методом Муассана и Мартинсена [2]. Первые авторы пропускали бром над нагретой смесью двуокиси тория и угля, но не очищали полученный бромид тория. Во втором методе бромид готовили действием брома на нагретый карбид тория и очищали продукт возгонкой, сперва в токе водорода и затем в вакууме. Бурьон [3] пропускал смесь бромистого водорода и монохлористой серы над нагретым торием. Подробного описания этой методики автор не приводит.

МЕТОДИКА

Бромид тория получают в кварцевой трубке длиной приблизительно 45 *см*, с внутренним диаметром 4 *см*. На трубку наматывают проволоку (оставляя с каждого конца по 7,5 *см* свободной трубки). При пропускании тока через проволоку получается электрическая печь, дающая температуру 900°. Берут 40 *г* порошкообразного окисла тория и тщательно смешивают с 80 *г* тонкоизмельченного угля, приготовленного из сахара. Эту смесь насыпают ровным слоем в нагреваемую часть трубки, оставляя над реагирующими веществами одну четвертую часть свободного пространства. Большое пространство необходимо оставлять для возгонки и чтобы предотвратить образование пробки у холодного конца трубки.

Через трубку пропускают ток сухого азота и постепенно повышают температуру до 800—900°. При этом из окиси тория и угля целиком удаляется адсорбированная влага. После прекращения выделения паров воды один конец трубки закрывают корковой пробкой, в которую вставлена трубка длиной 20 *см* и диаметром 20 *мм*. Наружный конец этой трубки оттягивают приблизительно до 12 *мм* и присоединяют к горизонтальной трубке с хлористым кальцием. Обе корковые пробки тщательно замазывают коллодием или другой подобной смазкой, для того чтобы в реакционную трубку не попал воздух или влага. Перед подачей азота в печь его пропускают через бром со скоростью одного пузырька в секунду.

Если азот пропускать со слишком большой скоростью, то он будет увлекать бромид тория даже через ловушку, наполненную хлористым кальцием. Во время реакции бромид тория собирается в конце кварцевой трубки в виде

порошка или кристаллической массы. После окончания реакции бром появляется в хлоркальциевой трубке. Реакция продолжается не менее 24 час.

ОЧИСТКА

Печь охлаждают до комнатной температуры при непрерывном пропускании тока азота. После этого сырой продукт (около 70 *г*) переносят в прибор для возгонки в вакууме. Прибор состоит из трубки стекла пирекс длиной 20 *см* и диаметром 24 *мм*, к одному концу которой припаяна трубка длиной 20 *см* и диаметром 12 *мм* с краном; в месте соединения трубок помещается стеклянная вата. Для того чтобы избежать увлажнения, сырой бромид переносят в большую трубку и запаивают ее как можно быстрее. Поглощая влагу, бромид тория значительно увеличивается в объеме, поэтому если в одном месте трубки соберется значительное количество соли и начнется поглощение влаги, трубка может лопнуть. При температуре печи около 550° и давлении 1 *мм* или меньше, достигаемом при помощи вакуум-насоса, бромид тория возгоняется через стеклянную вату в меньшую трубку и собирается в виде белой кристаллической компактной массы. На возгонку требуется около 3 час. Выход — 50 *г*, что составляет 60% от теоретического. Данные анализа:

	Найдено, %		Вычислено, %
Th	41,96;	42.10	42,06
Br	57,91;	57,63	57,93

СВОЙСТВА

Бромид тория представляет собой белое кристаллическое гигроскопичное вещество с плотностью около 5,6, значительно растворимое в воде и в некоторых органических жидкостях (этиловый спирт, этилацетат). Бромид тория разрушается фтором, а при нагревании — хлором и кислородом. На свету же он разрушается кислородом.

Бромид тория гидролизуется в воде, но гидраты этой соли можно получить выпариванием водных растворов, содержащих бромистоводородную кислоту. В литературе

[4, 5, 6] описаны гидраты, содержащие 12, 10, 8 и 7 молекул воды на одну молекулу соли.

Для того чтобы получить $ThOBr_2$, нужно выпарить раствор тетрабромида досуха и остаток нагреть до 160°.

Бромид тория нерастворим в жидком аммиаке, но образует с ним молекулярные соединения, содержащие на каждый моль бромида 20, 14, 10 и 3 моля аммиака [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Troost, Ouvrard,* Ann. chim. phys., [6], **17**, 229 (1889).
2. *Moissan, Martinsen,* Compt. rend., **140**, 1513 (1905).
3. *Bourion,* Compt. rend., **145**, 245 (1907).
4. *Chauvenet,* Compt. rend., **149**, 289 (1909).
5. *Jannasch,* Z. anorg. Chem., **5**, 283 (1894).
6. *Rosenheim, Schilling,* Ber., **33**, 977 (1900); *Rosenheim, Samter, Davidsohn,* Z. anorg. Chem., **35**, 424 (1903).
7. *Young,* J. Am. Chem. Soc., **57**, 997 (1935).
8. *Matthews,* J. Am. Chem. Soc., **20**, 815, 839 (1898).

Глава V

20. ХЛОРИСТЫЙ НИТРОЗИЛ

$$SO_2 + HNO_3 \longrightarrow HOSO_2ONO$$
$$HOSO_2ONO + HCl \longrightarrow NOCl + H_2SO_4$$

Хлористый нитрозил готовят пропусканием двуокиси азота через влажный хлористый калий [1], взаимодействием окислов азота с хлором [2], из нитрозилсерной кислоты и хлорида натрия [3] и из нитрозилсерной кислоты и сухого хлористого водорода [4].

Методика, описываемая здесь, является видоизменением последнего метода. Исходные вещества готовятся легко, а полученное вещество загрязнено в основном только хлористым водородом, который легко отделяется от хлористого нитрозила.

МЕТОДИКА

Реакцию необходимо вести под тягой. В длинную пробирку емкостью 350 *мл* помещают 200 *мл* дымящей азотной кислоты * ($d = 1{,}60$), охлаждают смесью льда с солью и пропускают довольно быстрый ток сернистого ангидрида. Реакция экзотермична, и скорость пропускания должна быть такой, чтобы температура раствора не поднималась выше $+5°$ С. Через 6—8 час. в пробирке образуются кристаллы нитрозилсерной кислоты, представляющие собой компактную массу, над которой расположен слой темной дымящей жидкости в 2—3 *см*.

Затем трубку, через которую подается SO_2, удаляют, а темную жидкость декантируют. Кристаллы вместе

---

* Двуокись азота играет здесь роль катализатора. В отсутствие паров двуокиси азота реакция может задержаться, а затем начаться со взрывом.

с небольшим количеством жидкости быстро переносят в перегонную колбу емкостью 500 *мл* и добавляют 35 *мл* концентрированной серной кислоты.

Колбу закрывают пробкой, покрытой кислотоупорным лаком. В пробку вставляют стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы. К боковому отростку колбы присоединяют водоструйный насос и через смесь быстро пропускают ток воздуха, предварительно высушенного хлористым кальцием и концентрированной серной кислотой. Извлечение окислов азота можно ускорить, поместив в нижнем конце трубки небольшой шарик с несколькими небольшими отверстиями. Колбу ставят на водяную баню и постепенно нагревают до кипения (30—40 мин.). Через горячую жидкость пропускают воздух до тех пор, пока не прекратится выделение из колбы окислов азота; после этого продолжают пропускать воздух в течение часа. Описанные операции обычно занимают 3—4 час.

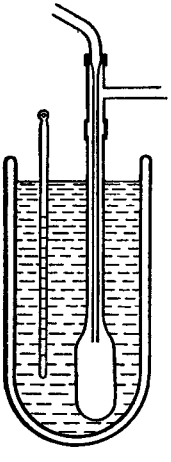


Рис. 8. Приемник для хлористого нитрозила.

Колбу и баню охлаждают приблизительно до 55° и боковой отросток колбы присоединяют к приемнику, изображенному на рис. 8. Приемник состоит из колбы емкостью приблизительно 35 *мл*, к которой припаяны стеклянная трубка диаметром 8 *мм*, служащая холодильником. Последний удобно после реакции запаять. Вводную трубку и приемник соединяют с Т-образной трубкой небольшими кусочками каучуковой трубки. Выходную трубку соединяют с хлоркальциевой трубкой для предохранения приемника от влажного воздуха. Приемник погружают в ацетон, охлаждаемый до —45° твердой углекислотой. Затем в раствор через трубку, служившую для пропускания воздуха, пропускают сухой хлористый водород со скоростью приблизительно 300 пузырьков в минуту.

За два часа в приемнике собирается около 30 *мл* хлористого нитрозила. Еще за один час можно получить дополнительно 3—4 *мл*.

Продукт содержит значительное количество хлористого водорода. Хлористый нитрозил переносят во фракционную колонку, изображенную на рис. 9. Колонка охлаждается ацетоном и твердой углекислотой до —45° *.

К боковому отростку перегонной колонки присоединяют приемник такого типа, какой уже применялся раньше. Из системы удаляют влагу. Колбу помещают на водяную баню, имеющую температуру 20°, и нагревают хлористый нитрозил в течение 30 мин. При этом удаляется почти весь хлористый водород. Затем температуру жидкости, окружающей колонку, поднимают до —5°, заменяя холодный ацетон теплым. При этом хлористый нитрозил начинает перегоняться. Как только соберется ** 3—4 *мл* первой фракции, перегонную колбу быстро охлаждают, меняют приемники и перегоняют оставшийся продукт.

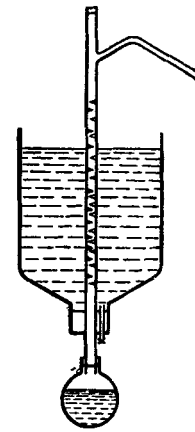


Рис. 9. Колонка для очистки хлористого нитрозила.

Во время перегонки температуру бани вокруг колонки поддерживают около —5°. Получают около 27 *мл* почти чистого хлористого нитрозила. Если для определенных целей требуется продукт более чистый, то проводят вторую перегонку, которая протекает с очень незначительными потерями.

АНАЛИЗ

Навески берут в стеклянные шарики диаметром около 1 *см*, выдутые на концах длинных узких стеклянных трубок. Взвешенные шарики наполняют при помощи вакуума холодным хлористым нитрозилом ***.

---

* В качестве рубашки для фракционной колонки можно использовать бутыль с отрезанным дном.

** Первую фракцию (3—4 *мл*) можно присоединить к сырому продукту из следующих опытов.

*** Перед наполнением шарика трубку нагревают маленьким пламенем на расстоянии приблизительно 6 *см* от расширения и сгибают под углом около 140°. Затем открытый конец трубки опускают под поверхность холодного хлористого нитрозила (прибор, подобный при-

Трубку запаивают на расстоянии 18 *см* от шарика, причем запаянный конец оттягивают в небольшой капилляр. Шарик с содержимым и отпаянным куском стеклянной трубки взвешивают при комнатной температуре. Погружают шарик в баню из ацетона и сухого льда при той же температуре, при которой производилось запаивание трубки, и кончик капилляра отламывают под поверхностью 35—40 *мл* 2 н. раствора едкого кали *.

Хлористый нитрозил медленно перегоняют в раствор едкого кали. Когда весь хлористый нитрозил перегонится, шарик охлаждают, для того чтобы некоторое количество жидкости затянулось в расширение. Затем его осторожно раздробляют в стакане, кусочки промывают декантацией и растворы соединяют. Раствор нейтрализуют азотной кислотой и делают анализ на хлор.

СВОЙСТВА

Хлористый нитрозил — желтый газ или вишнево-красная жидкость, кипящая при —5,5° [6,7] или яркокрасновато-красное вещество с т. пл. —61,5° [7,1]. Плотность газа 2,99 *г/л* [8], плотность жидкости 1,417 (при —12°) [9]. Разлагается водой и растворяется в дымящей серной кислоте. Упругость паров: 55 *мм* при —68,6°, 630 *мм* при —11,5° и 1700 *мм* при +15° [6]. Критическая температура 167° и критическое давление 92,4 *атм* [6]. Он несколько светочувствителен [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Whittaker, Lundstrom, Merz,* Ind. Eng. Chem., **23**, 1410 (1931).
2. *Taylor, Denslow,* J. Phys. Chem., **31**, 374 (1927).
3. *Girard, Pabst,* Bull. soc. chim., [2], **30**, 531 (1878).
4. *Scott, Johnson,* J. Phys. Chem., **33**, 1975 (1929).
5. *Perret, Perrot,* Compt. rend., **193**, 937 (1931).
6. *Briner, Pylkoff,* J. chim. phys., **10**, 640 (1912).

емнику, изображенному на рис. 8). То включая, то выключая вакуум и охлаждая шарик (ацетоном с сухим льдом), его можно легко наполнить.

* Хлористый нитрозил перегоняют из шарика в раствор едкого кали (на глубину 10—15 *см*), помещенный в цилиндр емкостью 50 *мл*. Во время реакции выделяется некоторое количество окислов азота. Следовательно, в этом растворе нельзя определять содержание азота в хлористом нитрозиле [5].

7. *Trautz, Gerwig*, Z. anorg. allgem. Chem., **134**, 409 (1924).
8. *Wourtzel*, Compt. rend., **155**, 152 (1912).
9. Int. Crit. Tables, Vol. I, p. 108.
10. *Bowen, Sharp*, J. Chem. Soc., **127**, 1026 (1925).

21. МОНОХЛОРАМИН

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$

Монохлорамин часто готовят в водной среде, смешивая растворы аммиака и гипохлорита натрия [1, 2, 3]. Раствор монохлорамина в неводной среде получают экстракцией водных растворов, приготовленных непосредственно из гипохлорита натрия или концентрированных перегонкой при пониженном давлении [4, 5].

Для приготовления эфирного раствора монохлорамина предлагается следующая методика.

МЕТОДИКА

2-литровую реакционную колбу соединяют со змеевиковым холодильником при помощи стеклянной трубки диаметром 10—12 *мм*, как показано на рис. 10. Рубашку холодильника заполняют льдом и водой. К нижнему концу холодильника прикрепляют короткий наконечник (диаметр 35 *мм*), проходящий в приемник. Последний представляет собой экстракционную колбу (из стекла пирекс) емкостью 500 *мл* и диаметром горла около 45 *мм*. В приемник прибавляют 250 *мл* эфира и нижний конец наконечника помещают на 20 *мм* над поверхностью эфира.

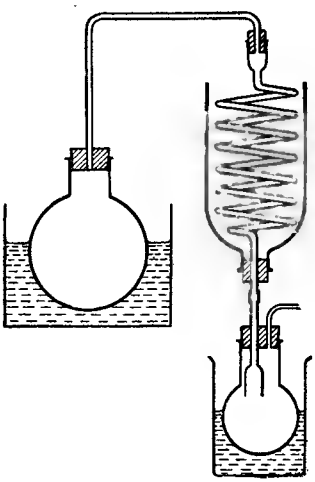


Рис. 10. Дистиллятор для монохлорамина.

Ширина и расположение наконечника должны быть такими, чтобы он не забивался льдом.

быток бисульфита. Колбу закрывают пробкой и осторожно встряхивают. Когда реакция закончится, эфир отделяют с помощью делительной воронки или удаляют нагреванием. Раствор бисульфита разбавляют до 100 *мл* и берут пробы для определения азота и хлора.

Для определения азота 25 *мл* раствора разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют избыток едкого натра и определяют аммиак перегонкой в кислоту известной концентрации.

Для определения хлора берут также 25 *мл* раствора, к нему прибавляют около 2 *мл* 6 н. азотной кислоты и точно окисляют избыток бисульфита 1-процентным раствором перманганата калия. Затем определяют хлор методом Фольгарда или любым другим известным способом. Для анализа монохлорамина можно использовать некоторые из методов, описанных для анализа трехххлористого азота [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cross, Bevan, Bacon,* J. Chem. Soc., **97**, 2404 (1910).
2. *Hauser, Gillaspie, Le Maistre,* J. Am. Chem. Soc., **57**, 567 (1935).
3. *Raschig,* Ber., **40**, 4586 (1907).
4. *Coleman, Hauser,* J. Am. Chem. Soc., **50**, 1193 (1928).
5. *Marckwald, Wille,* Ber., **56**, 1319 (1923).
6. *Cullen, Austin,* J. Biol. Chem., **34**, 553 (1918).
7. *Coleman, Buchanan, Paxon,* J. Am. Chem. Soc., **55**, 3669 (1933).

22. ДИБРОМАМИН

$$3NH_3 + 2Br_2 \longrightarrow NHBr_2 + 2NH_4Br$$

Дибромамин [1] готовят пропусканием некоторого избытка аммиака в холодный эфирный раствор брома. Быстрое удаление аммиака, которое необходимо производить при сравнительно низкой температуре, является одной из основных трудностей этого метода.

Следующая методика является некоторым видоизменением этого метода.

МЕТОДИКА

В большую пробирку емкостью 700 *мл* наливают 500 *мл* безводного эфира, охлаждают до —50° смесью сухого льда с ацетоном, находящейся в сосуде Дюара, и

добавляют 10 *мл* брома. В раствор пропускают ток сухого аммиака до тех пор, пока красная окраска не перейдет в желтую, что занимает около одного часа, и затем еще в течение 2—3 мин., чтобы создать небольшой избыток аммиака. Во время пропускания аммиака температуру смеси нужно поддерживать между —40 и —50°. Для проведения реакции требуется 8—8,5 *л* аммиака при атмосферном давлении.

Для отделения раствора дибромамина от твердого бромистого аммония собирают прибор, изображенный на рис. 11.

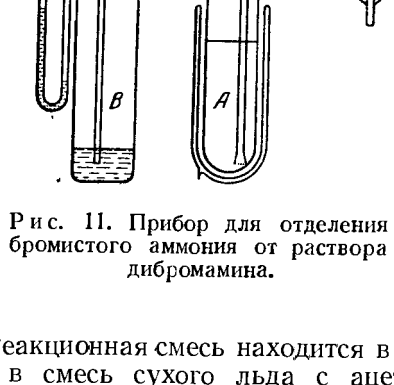


Рис. 11. Прибор для отделения бромистого аммония от раствора дибромамина.

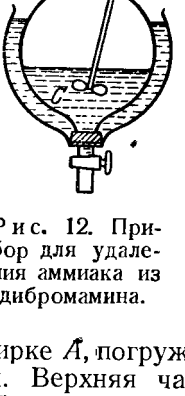


Рис. 12. Прибор для удаления аммиака из дибромамина.

Реакционная смесь находится в пробирке *A*, погруженной в смесь сухого льда с ацетоном. Верхняя часть трубки *D* окружена вакуумной рубашкой, а расширенный перфорированный нижний конец трубки почти достигает дна пробирки *A*. К этому концу прикрепляют фильтровальную бумагу и фильтруют раствор под давлением.

Регулируя давление, заставляют воду стекать в склянку *B*. Отфильтрованный раствор собирают в колбу или пробирку, охлажденную до —70°.

Для удаления избытка аммиака собирают прибор, как показано на рисунке 12. Прибор состоит из широкогорлой делительной воронки *C* емкостью около 120 *мл*, окруженной рубашкой. В 440 *мл* воды растворяют 190 *г* гранулированного безводного хлористого кальция и наливают

около 150 *мл* этого раствора (уд. вес 1,27—1,28) в воронку. В рубашку наливают ацетон и прибавляют сухой лед до тех пор, пока раствор не охладится до температуры —25°.

Охлажденный эфирный раствор быстро выливают в раствор хлорида кальция, все время энергично перемешивая последний механической мешалкой. Перемешивание продолжают приблизительно 45 сек. Как только произойдет расслоение жидкости на два слоя, водный слой сливают как можно полнее и немедленно выливают эфирный раствор, содержащий дибромамин, в колбу или пробирку, охлаждаемую сухим льдом в ацетоне (температура около —70°) *.

При этом вода, содержащаяся в эфирном растворе, целиком превращается в лед, который удаляют фильтрованием в том же приборе, в котором удаляли бромистый аммоний. Полученный таким образом раствор содержит около 0,045 моля дибромамина в 350 *мл*.

АНАЛИЗ

Пипеткой, предварительно охлажденной, берут пробы по 5 *мл* и добавляют в каждую из них по 15 *мл* охлажденного раствора бисульфита натрия и 15 *мл* эфира **.

Небольшую колбу с пробой встряхивают в течение нескольких минут. Эфирный слой отделяют в небольшой делительной воронке и промывают небольшими порциями воды. Все водные слои собирают вместе и производят определение азота. Для этого раствор переливают в пере-

---

* Удаление избытка аммиака должно закончиться в течение 2—3 мин. Температуру раствора нужно поддерживать как можно более низкой, чтобы не допустить разложения части дибромамина, которое приведет к повышению содержания в нем брома.

** Если раствор слегка помутнеет от присутствия небольших количеств льда или бромистого аммония, то пробы берут следующим образом: прикрепляют фильтровальную бумату над одним концом стеклянной трубки диаметром около 2 *см*. Охлаждают трубку в эфире до —70° и опускают ее концом, к которому прикреплена фильтровальная бумага, в раствор дибромамина. Когда несколько миллилитров раствора профильтруется, вынимают трубку и выливают содержимое обратно. Немедленно опускают трубку снова и, когда в трубку засосется достаточное количество жидкости, берут пробы.

гонную колбу, добавляют избыток едкого натра и перегоняют аммиак в кислоту известной концентрации.

Для определения брома пробу, обработанную описанным выше методом, подкисляют разбавленной азотной кислотой, избыток бисульфита окисляют 1-процентным раствором перманганата калия и определяют галоид методом Фольгарда или другим методом. Отношение $\frac{\text{бром}}{\text{азот}}$ обычно колеблется от 1,97 до 2,02.

СВОЙСТВА

Эфирные растворы дибромамина устойчивы при температуре —70° в течение одного часа или более, но быстро разлагаются при 0° или более высоких температурах.

Раствор имеет соломенножелтую окраску и резкий раздражающий запах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Coleman, Yager, Soroos,* J. Am. Chem. Soc., **56**, 965 (1934).

23. ТРЕХХЛОРИСТЫЙ АЗОТ

$$(NH_4)_2SO_4 + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3HCl + NH_4HSO_4$$

Трехххлористый азот был впервые приготовлен Дюлонгом [1] в 1811 г. действием газообразного хлора на раствор соли аммония. Его можно также получить действием хлорноватистой кислоты на соль аммония [2]. Хеншель [3] приготовил его в бензольном растворе экстрагированием бензолом реакционной смеси, состоящей из водных растворов гипохлорита кальция и хлористого аммония.

Чистое безводное соединение готовится пропусканием хлора в змеевик, содержащий раствор сульфата аммония. Получающийся трехххлористый азот пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой и конденсируют в приемник, находящийся в охладительной смеси [4].

Настоящий метод заключается в действии хлора на раствор сернокислого аммония с последующим извлечением продукта из водного раствора. Растворы хлористого азота в различных растворителях с концентрацией 20% и ниже не взрываются [3]. Описанный здесь метод

является относительно безопасным. Однако всегда нужно помнить об исключительной способности треххлористого азота к взрывам. Поэтому рекомендуется проводить получение его за защитным экраном.

МЕТОДИКА

В 1-литровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы, помещают 240 *г* четыреххлористого углерода *, 60 *г* сульфата аммония ** и 600 *мл* воды. Колбу погружают в холодную воду (около 10°), пускают мешалку и вводят в смесь хлор (тяга!). Пропускание хлора можно закончить через 40—60 мин.

Раствор бисульфата аммония сливают, и слой четыреххлористого углерода переносят в 1-литровую делительную воронку. В воронку добавляют 300 *мл* 5-процентного раствора сульфата аммония, и смесь энергично встряхивают в течение 5 мин. Затем разделяют слои и повторяют операцию. Полученный раствор четыреххлористого углерода весит около 270 *г* и содержит около 12% треххлористого азота, практически не содержащего избытка хлора. Раствор можно высушить небольшим количеством хлористого кальция и профильтровать.

АНАЛИЗ

Навеску раствора (0,3—0,5 *г*) отвешивают в небольшой U-образной трубке емкостью 1 *мл* или меньше, с одной стороны оттянутой в тонкий капилляр. Раствор переносят в часть *A* двойной U-образной трубки, показанной на рис. 13. Часть *A* содержит 2 *мл* концентрированной соляной кислоты, а часть *B* — 0,5 *мл* воды. Кислота разлагает треххлористый азот количественно до хлористого аммония и хлора. Хлор медленным током воздуха увлекается

---

* Для понижения температуры замерзания можно добавить к CCl_4 10—20% хлороформа.

** Так как реакция между хлоридом аммония и хлором обратима, то сульфат аммония является гораздо более подходящим. При встряхивании со свежим раствором сульфата аммония реакция проходит в желаемом направлении до конца.

в 15 *мл* 10-процентного раствора иодистого калия, в который погружена трубка *C*, и выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски иода.

Раствор соляной кислоты, содержащий хлористый аммоний, переносят в колбу, добавляют избыток едкого кали, и аммиак отгоняют и поглощают 0,1 н. соляной кислотой.

Реакция идет по следующему уравнению:

$$NCl_3 + 4HCl = NH_4Cl + 3Cl_2$$

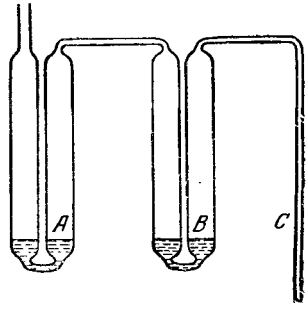


Рис. 13. *U*-образная трубка для количественного определения треххлористого азота.

Если треххлористый азот чист, то объем тиосульфата будет в шесть раз больше объема 0,1 н. соляной кислоты. Избыток тиосульфата указывает на то, что треххлористый азот содержит свободный хлор.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dulong*, Ann. chim. phys., [1], **86**, 37 (1813).
2. *Balard*, Ann. chim. phys., [2], **57**, 258 (1834).
3. *Hentschel*, Ber., **30**, 1792, 2642 (1897).
4. *Noyes*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2173 (1920).
5. *Noyes*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2902 (1928).

24. НИТРАМИД

$$NH_2COOC_2H_5 + C_2H_5NO_3\ (+ H_2SO_4) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow NO_2 \cdot NHCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$
$$NO_2 \cdot NHCOOC_2H_5 + 2KOH \longrightarrow NO_2 \cdot NKCOOK + C_2H_5OH + H_2O$$
$$NO_2 \cdot NKCOOK + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2NH_2 + CO_2 + 2KHSO_4$$

Данный метод является по существу несколько видоизмененным методом Тиле и Лахмана [1], причем наиболее важные изменения касаются способа извлечения нитрамида [2] из водных растворов. Чистота и выход продукта заметно зависят от малейших изменений в технике эксперимента, поэтому он описан весьма подробно. Нитро-

карбамат калия и нитрамид следует получать при низкой температуре и малой влажности. Соединений при помощи пробок и резины нужно, по возможности, избегать.

МЕТОДИКА

Так как нитрамид получается выпариванием раствора, то все примеси будут концентрироваться в конечном продукте. Поэтому должны применяться реактивы высокой степени чистоты. Растворители должны быть очищены и удовлетворять указанной ниже спецификации.

1) **Этиловый эфир, не содержащий этилового спирта.** Можно использовать синтетический продукт, но только после отделения от механических примесей фильтрованием. Растворитель нужно хранить в бутыли со стеклянной пробкой.

2) **Этиловый эфир, безводный.** Продажный безводный этиловый эфир сушат сперва хлористым кальцием для удаления спирта, а затем металлическим натрием. После удаления этих веществ растворитель перегоняют, желательно в приборе на шлифах.

3) **Петролейный эфир, низкокипящий.** Продажный изопентан можно использовать после удаления тяжелых фракций и механических примесей перегонкой.

Вместо изопентана можно использовать петролейный эфир, кипящий при температуре 26—30°.

4) **Метиловый спирт, синтетический.** Метиловый спирт, не содержащий альдегидов, готовится кипячением с обратным холодильником в течение 2 час. над гранулированным алюминием и едким кали и последующей отгонкой из реакционной колбы. На обработку 1 *л* спирта расходуется 5—10 *г* алюминия и 8—10 *г* едкого кали [3].

А. Нитроуретанат аммония

500 *мл* концентрированной серной кислоты охлаждают до 0°, добавляют 100 *г* этилового эфира карбаминовой кислоты и смесь перемешивают * в 1-литровом стакане,

* Весьма удобна баня со льдом и солью, примененная Арчибальдом [4]. Следует использовать мешалки, применяемые для перемешивания несмешивающихся жидкостей [5].

погруженном в баню со льдом и солью, до получения однородного раствора. Раствор охлаждают до —5° и добавляют 110 *г* (100 *мл*) этилнитрата. Смесь перемешивают в течение полутора часов, затем медленно выливают на раздробленный лед при непрерывном перемешивании. Раствор шесть раз экстрагируют в большой делительной воронке 200 *мл* порциями этилового эфира. Эфирный раствор содержит нитроуретан наряду со значительным количеством примесей. 100 *мл* концентрированного раствора NH_4OH разбавляют 200 *мл* воды и добавляют 100 *г* мелкодробленого льда. Объединенные эфирные вытяжки медленно выливают на эту смесь при непрерывном перемешивании. Водный слой, который должен быть щелочным по лакмусу, сливают; затем эфирный слой экстрагируют четыре раза порциями по 200 *мл* 0,5*М* раствором NH_4OH. Объединенные вытяжки содержат очищенный нитроуретанат в форме аммонийной соли *.

К полученному аммонийному раствору прибавляют смесь 100 *мл* концентрированной серной кислоты и 300 *г* дробленого льда; конечный раствор должен быть кислым по красному конго. Он экстрагируется шесть раз 200 *мл* порциями эфира, свободного от спирта; объединенные эфирные вытяжки сушат безводным хлористым кальцием. Эта операция приводит к дальнейшей очистке нитроуретана, который затем снова превращают в аммонийную соль.

Эфирный раствор нитроуретана фильтруют в колбу или стакан емкостью 4 *л* и разбавляют до 3 *л* безводным эфиром, не содержащим спирта. Затем раствор насыщают сухим газообразным аммиаком или обрабатывают избытком аммиачного раствора. При этом осаждается нитроуретанат аммония, который фильтруют через большую воронку Бюхнера, промывают небольшим количеством эфира, свободного от спирта **, и сушат просасыванием воздуха. Выход 80—95 *г* (47—55% от теоретического).

Нитроуретанат аммония — белое, твердое, кристаллическое вещество, вполне устойчивое на воздухе. Поэтому

* Эфирный слой можно использовать снова для той же самой цели после простой перегонки.

** Эфирный фильтрат и промывную жидкость после перегонки можно снова использовать для той же самой цели.

его можно готовить в больших количествах и хранить при комнатной температуре в обычной банке.

Б. Нитрокарбамат калия *

500 *г* едкого кали растворяют в 2 *л* очищенного метилового спирта, нерастворившейся части дают осесть и 1500 *мл* этого раствора выливают в 3-литровый стакан. Раствор охлаждают до 0—3°.

50 *г* очищенного нитроуретаната аммония добавляют к смеси 100 *мл* воды и 100 *мл* метилового спирта. Раствор охлаждают до 5° и затем выливают в охлажденный спиртовый раствор едкого кали при непрерывном перемешивании.

Массу, прилипшую к стенкам стакана, смывают смесью 100 *мл* холодной воды и 100 *мл* холодного метилового спирта. Смесь при непрерывном перемешивании оставляют на ледяной бане на 2 часа. За это время охлаждают до 0° 1,5 *л* очищенного этилового спирта.

Щелочную смесь фильтруют на большой воронке Бюхнера, твердое вещество переносят в стакан фарфоровым шпателем, промывают декантацией 350 *мл* холодного этилового спирта и снова фильтруют. Это промывание декантацией повторяют четыре раза, беря каждый раз по 350 *мл* холодного спирта. Затем осадок отжимают на воронке шпателем и сушат просасыванием воздуха. Нитрокарбамат калия, полученный таким способом, еще содержит равное по весу количество спирта, который нельзя удалить высушиванием на воздухе, так как при этом происходит разложение.

Продукт переносят во взвешенную чашку, которую помещают в вакуумэксикатор над едким кали. Воздух из эксикатора выкачивают в течение одного часа, затем эксикатор ставят на ночь в холодильник. На следующий день воздух выкачивают в течение 15 мин. и эксикатор снова ставят в холодильник. Так повторяют до тех пор, пока не перестанет изменяться вес продукта, что укажет на полное удаление спирта. Эксикатор нельзя держать откры-

* Правильнее соединение $O_2NNKCOOK$ назвать N-калийнитрокарбаматом калия. (*Прим. ред.*)

тым во время охлаждения, так как влага будет конденсироваться на холодных внутренних стенках и на холодной чашке с продуктом. Выход — 40—50 *г* (65—80% от теоретического).

Нитрокарбамат калия — очень неустойчивое соединение, способное разлагаться под действием влаги, тепла и углекислоты. Иногда оно разлагается и самопроизвольно, поэтому его нужно готовить в количествах, не превышающих указанных выше, и хранить в вакуумэксикаторе над едким кали в холодильнике.

В. Нитрамид

К 50 *мл* воды, находящейся в конической колбе со стеклянной пробкой емкостью в 250 *мл*, добавляют 7,3 *мл* концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают смесью сухого льда и метилового спирта до тех пор, пока не образуется лед.

Нитрокарбамат калия (9,1 *г*) отвешивают на глянцевой бумаге и фарфоровым или платиновым шпателем прибавляют очень маленькими порциями к холодной разбавленной серной кислоте. Раствор непрерывно взбалтывают. Как только лед растает, колбу помещают на холодную баню.

После того как прибавление закончено, стенки колбы смывают 10 *мл* воды из промывалки. Пробку и шлиф колбы высушивают фильтровальной бумагой и прибавляют 60 *мл* эфира, не содержащего спирта. Колбу помещают на холодную баню и взбалтывают до тех пор, пока водный слой совершенно не замерзнет.

Эфирный слой фильтруют через небольшой складчатый фильтр в широкогорлую цилиндрическую склянку для промывания газа емкостью в 125 *мл*, закрытую стеклянной пробкой. Вводная трубка не должна доходить до дна на 2 *мл*. Последние несколько капель эфира выливать нельзя, так как они иногда могут захватывать кристаллы льда. Если вода случайно попадет в эфирный фильтрат, то его нужно снова заморозить и снова отфильтровать через другой фильтр.

Склянку помещают в сосуд с водой с температурой около 30° и через эфирный раствор пропускают ток су-

хого воздуха. Тем временем полностью расплавляют замерзший водный слой погружением колбы в стакан с водой при 35°, добавляют новую порцию эфира (50 *мл*), водный слой снова замораживают, а эфирный слой сливают в тот же самый сосуд, как описано выше. Эту операцию повторяют еще два раза, причем экстрагируют всего четыре раза.

Выпаривание эфира продолжают описанным выше способом до начала осаждения нитрамида. Вводную трубку затем вынимают и промывают как изнутри, так и снаружи несколькими каплями безводного эфира, причем в качестве пипетки используют вытянутую в капилляр стеклянную трубку. Весь осажденный нитрамид растворяют в минимальном количестве промытого эфира.

Нитрамид осаждают добавлением 20 *мл* петролейного эфира к эфирному раствору. Суспензию размешивают небольшим фарфоровым или платиновым шпателем. Осадок фильтруют через жесткую фильтровальную бумагу или пористый фильтр при небольшом вакууме. Осадок переносят шпателем в склянку, промывают декантацией 10 *мл* петролейного эфира и фильтруют. Это промывание декантацией повторяют еще раз. Воронку прикрывают фильтровальной бумагой и *медленно* просасывают воздух до тех пор, пока продукт окончательно не высохнет *. Нитрамид должен представлять собой белые блестящие листочки.

Если продукт слегка желтый, его нужно растворить в минимальном количестве безводного этилового эфира и повторно осадить петролейным эфиром, как описано выше. Выход — 2,3—2,6 *г* (75—85% от теоретического).

СВОЙСТВА

Нитрамид — чрезвычайно неустойчивое, хотя не взрывающееся при обычных условиях соединение. Его нужно готовить только перед употреблением, и притом в не-

* Слишком сильный ток воздуха вызовет быстрое испарение петролейного эфира и охлаждение, что поведет к конденсации влаги вследствие быстрого испарения петролейного эфира. Этого можно избежать, взяв цилиндрическую фильтрующую трубку, снабженную хлоркальциевой трубкой.

больших количествах. Хранят нитрамид в эфирном растворе в открытом сосуде, в эксикаторе над пятиокисью фосфора или другим эффективным осушителем. Эксикатор нужно поместить в холодильник. Не следует открывать эксикатор, пока он холодный, так как на внутренних холодных стенках и на холодной трубке будет конденсироваться влага. Нитрамид нужно брать стеклянным или платиновым шпателем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Thiele, Lachman,* Ann., **288**, 267 (1895).
2. *Marties, La Mer,* J. Am. Chem. Soc., **57**, 2008 (1935).
3. *Stout, Schuette,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 100 (1933).
4. *Archibald,* J. Am. Chem. Soc., **54**, 3886 (1932).
5. *Patterson,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 171 (1934).

25. АМИД НАТРИЯ

$$2NH_3 + 2Na \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

Амид натрия можно легко приготовить из натрия и аммиака взаимодействием жидкого аммиака с натрием, растворенным в нем, или реакцией газообразного аммиака с расплавленным натрием. Каждый из этих методов имеет определенные преимущества, но при приготовлении значительных количеств амида предпочитают последний способ.

МЕТОДИКА [1, 2]

Прибор для приготовления амида натрия изображен на рис. 14. Он состоит по существу из железной банки (или тигля) *, в которую помещена никелевая чашка или тигель. Наиболее часто применяется никелевый реакционный сосуд, так как сосуды из стекла и фарфора быстро разрушаются амидом и большинство металлов также в большей или меньшей степени подвергается его действию. При применении железных сосудов продукт реакции содержит цианид [1—3].

* Его можно сделать из листового железа. Соединения должны быть склепаны, а не спаяны. Сосуд можно просто сделать из железного тигля, емкостью около 1 *л* (рис. 15).

Безводный аммиак, имеющийся в продаже, достаточно чист и не нуждается в дальнейшей очистке. Если необхо-

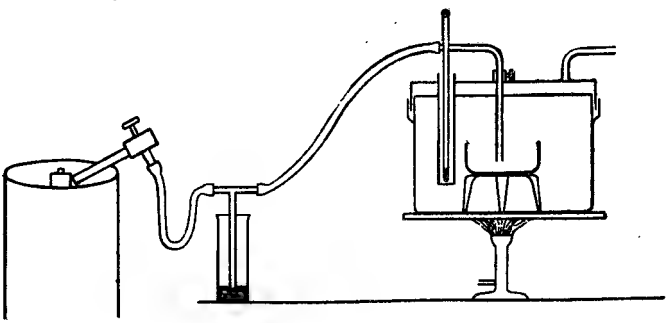


Рис. 14. Прибор для приготовления амида натрия.

димо получить амид, абсолютно свободный от едкого натра, то аммиак нужно высушить или пропусканием через длинные трубки, заполненные небольшими кусочками амида натрия или окисью бария, или помещая жидкий аммиак в небольшие ванны с несколькими граммами натрия [4]. Система, по которой идет газообразный аммиак, имеет отводную трубку, опущенную в ртуть, для предохранения от повышения давления, могущего возникнуть в системе при образовании пробки. Железную ванну (вместе с никелевой чашкой) нагревают в токе аммиака для удаления следов влаги, которая присутствует при обычной температуре. После этого в никелевую чашку помещают 100 *г* натрия *, свободного от окиси. Температуру поддерживают около 350° **.

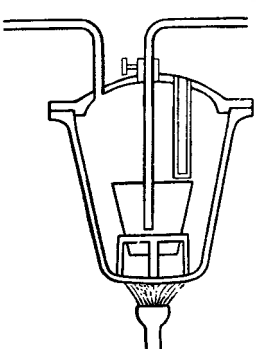


Рис. 15. Видоизмененный прибор для синтеза амида натрия.

* Натрий, который сохранялся под жидким углеводородом, брать нельзя, так как в этом случае конечный продукт реакции будет содержать цианид [1, 2].

** Для того чтобы уменьшить время реакции, нужно, чтобы температура была возможно более высокой. При температуре выше

Как только металл расплавится, внутреннюю трубку, через которую подают аммиак, опускают под поверхность натрия, чтобы газ мог проходить через жидкость. В этом случае амид натрия образуется быстрее, чем при пропускании аммиака над поверхностью натрия [2]. Ток газа должен быть равномерным, чтобы предотвратить попадание натрия во вводную трубку.

Когда реакция почти закончится (через 5—7 час.), вводную трубку вынимают из жидкости. Отсутствие водорода в газе, выходящем из ванны, указывает на окончание реакции. Водород в газе можно обнаружить, направляя выходящий газ в воду, собирая нерастворимые газы в пробирку и исследуя газ на воспламеняемость (осторожно! Ток аммиака должен быть достаточно быстрым, иначе воду может засосать в реакционный сосуд). После того как превращение натрия в амид закончено, ток аммиака не прекращают до полного охлаждения прибора. Амид выбивают из чашки, после чего он может храниться в течение короткого промежутка времени в плотно закрытой бутыли или в течение более долгого времени в запаянных трубках. Как показывает анализ, амид, приготовленный таким способом, является чистым [5]. Все потери в приготовлении связаны с разбрызгиванием и улетучиванием. Этого можно в значительной степени избежать и при достаточно осторожной работе получить практически количественный выход.

СВОЙСТВА [6]

Амид натрия — твердое, белое, кристаллическое вещество (т. пл. 210°), которое начинает испаряться при 400° и разлагаться на элементы при 500—600°.

Он энергично взаимодействует с водой, слабее — со спиртом. Его нужно предохранять от соприкосновения с воздухом не только потому, что он гидролизуется атмосферной влагой, но также и потому, что он постепенно окисляется, давая смеси, которые детонируют при нагревании [7].

350° происходит потеря продукта вследствие улетучивания. Амид, приготовленный при температуре ниже 250°, содержит гидрид натрия [1].

Амид натрия находит широкое применение в качестве высушивающего и обезвоживающего средства и в качестве промежуточного продукта в синтезах азидов, цианистого натрия и индиго. Амид натрия также применяется во многих органических реакциях в качестве конденсирующего и галоидопоглощающего агента и, возможно, будет иметь значение как аналитический реактив, так как при плавлении он полностью разлагает многие соли кремневой кислоты [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bergstrom, Fernelius,* Chem. Rev., **12**, 43 (1933); **12**, 52 (1933).
2. *Dennis, Browne,* J. Am. Chem. Soc., **26**, 587, 597 (1904).
3. *Bergstrom, Fernelius,* Chem. Rev., **12**, 72 (1933); **20**, 413 (1937).
4. *Franklin, Kraus,* Am. Chem. J., **23**, 277 (1900); *Johnson, Fernelius,* J. Chem. Education, **6**, 443 (1929).
5. *Bergstrom, Fernelius,* Chem. Rev., **12**, 65 (1933).
6. *Bergstrom, Fernelius,* Chem. Rev., **12**, 59 (1933).
7. *Bergstrom, Fernelius,* Chem. Rev., **12**, 63, 75, 78 (1933).
8. *Peterson, Bergstrom,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 136 (1934).

26. АЗОТИСТЫЙ ВОДОРОД В ВОДНОМ И ЭФИРНОМ РАСТВОРАХ

$$NaN_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HN_3 + NaHSO_4$$

Водные растворы азотистого водорода легко получить обработкой технического азида натрия серной кислотой. Чистый азотистый водород *чрезвычайно взрывчат,* а его пары обладают очень неприятным физиологическим действием, поэтому рекомендуется быть чрезвычайно осторожным при его приготовлении. Нельзя обрабатывать серной кислотой сухой азид натрия или его холодный раствор, так как при этом образуется чистый азотистый водород (т. кип 37°), который может конденсироваться в безводную жидкость или давать концентрированный водный раствор, являющиеся чрезвычайно взрывчатыми.

Кроме метода, описанного в разделе А, азотистоводородную кислоту можно приготовить действием щавелевой [1] или кремнефтористоводородной кислоты [2] на растворы азида натрия, а также обработкой растворов азида бария разбавленной серной кислотой и действием хлорной кислоты на азид калия. В последнем случае для

получения чистой азотистоводородной кислоты после удаления осажденного перхлората калия требуется последующая перегонка фильтрата. Чистая азотистоводородная кислота была получена также окислением гидразина перекисью водорода (в кислом растворе) [3—5].

МЕТОДИКА

А. Азотистоводородная кислота (водный раствор азотистого водорода)

15 *г* азида натрия и 5 *г* едкого натра * растворяют в 150 *мл* и помещают в перегонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную капельной воронкой и хорошим холодильником. Конец холодильника соединен посредством алонжа с колбой для отсасывания емкостью 500 *мл*, содержащей 100 *мл* воды. Трубку, ведущую к выходному отверстию тяги, присоединяют к боковому отростку колбы для отсасывания. Раствор в перегонной колбе доводят до кипения (очень важно!) и добавляют по каплям 90 *мл* 40-процентной серной кислоты. Перегонку продолжают до тех пор, пока в перегонной колбе останется только около 50 *мл* раствора. Таким способом можно получить азотистоводородную кислоту, содержащую около 3% азотистого водорода (0,6—0,7 н.).

Б. Безводный эфирный раствор азотистого водорода

Так как коэффициент распределения азотистого водорода между эфиром и водой приблизительно равен 7 : 1, то эфирные растворы можно приготовить экстрагированием водных растворов эфиром. Однако лучше применять методику, предложенную Фростом, Котраном и Броуном [6].

Раствор 30 *г* азида натрия в 100 *мл* воды и 150 *мл* эфира помещают в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*. Последняя соединена с холодильником и приемником. В приемнике, погруженном в баню со льдом, содержится

* Добавление едкого натра производится из предосторожности: это препятствует образованию высоких концентраций азотистого водорода в холодном растворе.

100 *мл* эфира. Реактор также снабжен капельной воронкой, которая опущена ниже поверхности раствора и через которую медленно вводят 30 *мл* концентрированной серной кислоты. Большая часть азотистого водорода и эфира перегоняется в приемник во время прибавления кислоты. Остаток легко перегоняется при нагревании колбы на паровой бане. Эфирный дестиллат высушивают над хлористым кальцием и затем снова перегоняют.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Einig*, герм. пат. 4351654; Chem. Zentr., 1926, II, 3072.
2. *Hoth, Pyl* Z. angew. Chem., **42**, 888 (1929).
3. *Browne*, J. Am. Chem. Soc., **27**, 551 (1905).
4. *Martin*, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2133 (1927).
5. *Audrieth*, Chem. Rev., **15**, 169 (1934).
6. *Frost, Cothran, Browne*, J. Am. Chem. Soc., 55, 3516 (1933).

27. АЗИД КАЛИЯ * (АЗИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ)

$$HN_3 + KOH \longrightarrow KN_3 + H_2O$$

Азиды калия, рубидия и цезия при высоких температурах разлагаются с образованием свободного щелочного металла и выделением азота по уравнению

$$KN_3 \longrightarrow K + {}^3/_2N_2.$$

Эти азиды можно использовать для приготовления небольших количеств очень чистых калия, рубидия и цезия [1], а также для получения очень чистого азота [2].

Описанный ниже метод приготовления азида калия можно применять для приготовления азидов других щелочных и щелочно-земельных металлов. Он рекомендуется также для очистки технического азида натрия. Обычные методы синтеза азида натрия из закиси азота и амида натрия [3] или гидразина и алкилнитрита [4] пока не пригодны для приготовления других азидов. Следовательно, исходным материалом для их синтеза должен служить технический азид натрия [5].

* Азиды называются еще тринитридами, азоимидами и триазоатами.

МЕТОДИКА

Водным раствором чистого едкого кали нейтрализуют 3-процентный раствор азотистоводородной кислоты (синтез 26 А). Полученный раствор азида калия упаривают на паровой бане до начала кристаллизации. Затем раствор доводят до слабокислой реакции прибавлением азотистоводородной кислоты. Таким образом возмещают потерю азида водорода в результате гидролиза. Добавляют этиловый спирт (2 объема спирта на 1 объем раствора) и раствор охлаждают в ледяной бане. При этом, вследствие малой растворимости в спирте азидов щелочных и щелочно-земельных металлов (см. табл. 7), происходит

Таблица 7

СВОЙСТВА АЗИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ [8]

Формула	Т. пл., °С	Температура начала разложения, °С	Температура разложения, °С	Растворимость в г на 100 г воды	Температура, °С	Растворимость в 100 г этилового спирта	Температура, °С
LiN_3 . . .	—	—	—	66,41	16	20,26	16
NaN_3 . . .	—	300	280	41,7	17	0,22	0
KN_3 . . .	350	355	360	49,6	17	0,14	16
RbN_3 . . .	330	395	310	114,1	17	—	—
CsN_3 . . .	326	390	350	307,4	16	1,04	16
$Ca(N_3)_2$ . .	—	110	100	45	15,2	0,211	—
$Sr(N_3)_2$ . .	—	140	110	45,83	16	слабо раств.	—
$Ba(N_3)_2$ . .	—	160	120	16,7	15	слабо раств.	—

быстрое осаждение азида калия в виде белой мелкокристаллической соли. Применяя такой метод осаждения, можно достигнуть 90—95-процентного выхода азида калия. Осажденный азид фильтруют через воронку Бюхнера и промывают холодным абсолютным спиртом и затем эфиром. Следы растворителя можно удалить в вакуум-эксикаторе. Из 300 *мл* раствора азотоводородной кис-

лоты, содержащего 8,5 *г* HN_3, после нейтрализации едким кали выделяют 14,7 *г* азида калия (91,5% от теоретического).

СВОЙСТВА [6]

Температуры плавления азидов, плавящихся без разложения, даются в первом столбце табл. 7. Температуры разложения, данные во втором столбце, были определены Тиде [7], Сурманом и Клузусом [1] и соответствовали температурам, при которых происходит разложение азидов на металл и азот. После начала такого разложения оно может продолжаться и при более низкой температуре (цифры третьего столбца). В табл. 7 дана также растворимость азидов в воде и в этиловом спирте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Suhrmann, Clusius,* Z. anorg. allgem. Chem., **152**, 52 (1926).
2. *Justi,* Ann. Physik, [5], **10**, 983 (1931).
3. *Dennis, Browne,* J. Am. Chem. Soc., **26**, 577 (1904).
4. *Thiele,* Ber., **41**, 2681 (1908); *Stolle,* Ber., **41**, 2811 (1908); *Wilcoxon, Grotta,* ам. пат. 1628380.
5. Eastman Kodak Company Rochester, N. Y.
6. Более полный обзор свойств азотистоводородной кислоты и ее неорганических производных см. *Audrieth,* Chem. Rev., **15**, 169 (1934).
7. *Tiede,* Ber., **49**, 1742 (1916).
8. Более полные таблицы см. *Audrieth,* Chem. Rev., **15**, 203 (1934).

28. АЗИДОДИТИОКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (АЗИДОТИОМУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА) И АЗИДОКАРБОНДИСУЛЬФИД

$$NaN_3 + CS_2 \longrightarrow NaSCSN_3$$
$$NaSCSN_3 + HCl \longrightarrow HSCSN_3 + NaCl$$
$$2NaSCSN_3 + J_2 \longrightarrow (SCSN_3)_2 + 2NaJ$$

Некоторые соли азидодитиокарбоновой кислоты впервые были приготовлены Заммером [1] взаимодействием азидов с сероуглеродом.

$$NaN_3 + CS_2 \longrightarrow NaSCSN_3$$

Эти исследования были продолжены Броуном и сотрудниками [2—6]. Чрезвычайная взрывчатость азидокарбондисульфида и большинства безводных солей азидодитио-

карбоновой кислоты, особенно солей тяжелых металлов, делает их весьма опасными.

А. Приготовление азидодитиокарбоновой кислоты, $HSCSN_3$ [5]

Перекристаллизованный азид натрия [12 *г*] растворяют в 50 *мл* воды и добавляют 12 *мл* сероуглерода. Смесь наливают в небольшую колбу, соединенную с обратным холодильником, и держат при температуре около 40° приблизительно в течение 48 час. По мере испарения сероуглерода его время от времени добавляют. Полученный раствор азидодитиокарбоната натрия фильтруют, охлаждают в ледяной бане и обрабатывают охлажденной концентрированной соляной кислотой. Белый, кристаллический осадок дважды промывают декантацией ледяной водой, отфильтровывают через воронку Бюхнера, высушивают на пористой пластинке или между листами фильтровальной бумаги и хранят в эксикаторе, защищенном от света, при температуре ниже 10°. Таким способом азидодитиокарбоновая кислота может сохраняться в течение 24—48 час. без заметного разложения.

Б. Приготовление азидокарбондисульфида $(SCSN_3)_2$ [4]

5 *мл* отфильтрованного раствора азидодитиокарбоната натрия, полученного по описанной выше методике, разбавляют до 200—300 *мл* водой. При непрерывном перемешивании по каплям добавляют 1 н. раствор иода в иодистом калии до тех пор, пока не произойдет полное осаждение азидокарбондисульфида. Нужно избегать малейшего избытка иода, так как он сорбируется азидокарбондисульфидом и удаляется промыванием лишь с большим трудом. Если все же будет добавлен избыток иода, то его можно удалить добавлением небольшого количества разбавленного раствора азидодитиокарбоната натрия. Осажденный азидокарбондисульфид отфильтровывают на воронке Бюхнера, несколько раз промывают холодной водой и частично высушивают просасыванием воздуха. Костяным шпателем осторожно распределяют небольшие порции слоем на пористой пластинке, избегая ударов и

чрезмерного трения, и ставят в эксикатор над пятиокисью фосфора при температуре 10° или ниже, чтобы по возможности избежать самопроизвольного разложения.

Предостережение. Азидокарбондисульфид при нагревании выше 40° или при механическом ударе детонирует с большой силой. Взрывы происходят часто на различных стадиях приготовления и исследования. Азидокарбондисульфид способен к самопроизвольному разложению; эта реакция автокаталитична. Поэтому частично разложившееся вещество чрезвычайно неустойчиво. Азидокарбондисульфид нельзя держать при температуре 10° более 48 час. Каждый работающий со взрывчатыми соединениями должен соблюдать большую осторожность. При обращении с сухими веществами нужно надевать перчатки и защитные очки, и вся работа должна проводиться за толстыми деревянными экранами. Работающий все время должен быть в таком положении, чтобы в случае детонации он не пострадал. При работе со взрывчатыми соединениями нельзя применять больше 1 *г* вещества. Свободная кислота детонирует, но взрыв ее не так силен, как взрыв азидокарбондисульфида. Ее взрыв более похож на взрыв черного пороха или нитрозогуанидина. Азидодитиокарбоновую кислоту, азидокарбондисульфид и азидодитиокарбонаты можно использовать для наглядных лекционных демонстраций, но их должен делать только опытный химик. Некоторые азидотиокарбонаты тяжелых металлов являются сильными детонаторами, но они не имеют практического применения вследствие своей слишком большой чувствительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sommer*, Ber., **48**, 1833 (1915).
2. *Walden, Audrieth*, Chem. Rev., **5**, 339 (1928).
3. *Browne, Hoel*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2160 (1922).
4. *Browne, Hoel, Smith, Swezey*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2541 (1923).
5. *Smith, Wilcoxon, Browne*, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2604 (1923).
6. *Smith, Gross, Brandes, Browne*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1116 (1934).

29. РАСТВОР РОДАНА

$$Pb(SCN)_2 + Br_2 \longrightarrow (SCN)_2 + PbBr_2$$

Все предложенные методы приготовления растворов родана основаны на применении абсолютно безводных

растворителей, так как присутствие влаги вызывает быстрый гидролиз и разложение родана. Однако родан в водном растворе до некоторой степени можно стабилизировать добавкой больших количеств роданистого калия.

Родан можно приготовить действием иода на эфирную суспензию роданистого серебра [1]. Эта реакция не идет до конца, так как родан подобен по свойствам свободному галоиду [2], и его химическая активность лежит между активностью брома и иода. Родан можно приготовить окислением эфирного раствора HSCN двуокисью марганца [3]. При электролизе роданидов в спиртовом растворе на аноде [4] выделяется родан. Взаимодействие свинца и роданистоводородной кислоты в эфирном растворе, повидимому, приводит к образованию тетрароданида свинца, который немедленно разлагается на родан и роданид свинца [3].

При взаимодействии брома с роданидами металлов родан получается с лучшим выходом, но лишь в немногих растворителях родан мог бы сохраняться без разложения при комнатной температуре хотя бы очень короткое время. Было найдено, что лучшие результаты дает уксусная кислота, свободная от органических примесей и содержащая избыток уксусного ангидрида. Рекомендуемая ниже методика заключается в действии брома на суспензию роданида свинца в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида [5].

МЕТОДИКА

Роданид свинца готовят взаимодействием роданида натрия с азотнокислым свинцом в водном растворе. Оба эти реактива рекомендуется перекристаллизовать для удаления примесей. Готовят два раствора: первый — содержащий 25 *г* очищенного роданида натрия, и второй — содержащий 45 *г* очищенного азотнокислого свинца (в 100 *мл* дестиллированной воды каждый). Оба раствора охлаждают до температуры 0—5° и раствор натриевой соли добавляют к раствору, содержащему азотнокислый свинец. Осажденный роданид свинца фильтруют, промывают ледяной водой и сушат над осушителем в темноте.

Раствор уксусной кислоты и уксусного ангидрида. 1 *кг* ледяной уксусной кислоты обезвоживают в колбе

емкостью 3 *л* над фосфорным ангидридом. Затем жидкость, находящуюся над осадком, перегоняют в приборе на шлифах * и собирают фракцию, кипящую между 118—118,5°. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не получится вещество с температурой плавления 15,6°, что соответствует 99,5-процентной уксусной кислоте **. После этого к чистой уксусной кислоте добавляют 10% уксусного ангидрида. Полученный раствор должен содержаться в герметически закрытом сосуде.

Раствор брома. 8,4 *г* чистого брома растворяют в 200 *мл* перегнанного, обезвоженного четыреххлористого углерода. К раствору добавляют 300 *мл* приготовленного ранее раствора уксусной кислоты.

Получение родана. К суспензии 30 *г* роданистого свинца в 300 *мл* уксусной кислоты добавляют 5 *мл* раствора брома. Смесь энергично взбалтывают на качалке до обесцвечивания и добавляют следующую порцию раствора брома. Это взбалтывание продолжают до тех пор, пока не будет прибавлен весь раствор брома. Затем смесь быстро фильтруют через сухой складчатый фильтр ***.

СВОЙСТВА

Содержание родана в растворе определяют обработкой его избытком иодистого калия и титрованием выделившегося иода стандартным раствором тиосульфата натрия. Бюретка, в которой находится раствор родана, предохраняется от влаги трубкой, заполненной хлористым кальцием или фосфорным ангидридом.

Описанный выше метод приготовления позволяет получить приблизительно 0,1 н. раствор родана; концентрация раствора сохраняется около 8 дней. Этот метод ана-

---

* Если нет цельностеклянного прибора, то рекомендуется все пробки обернуть серебряной фольгой.

** Проба не должна обесцвечивать 0,1 н. раствор перманганата калия после стояния в течение 24 час. при комнатной температуре. Если есть синтетическая ледяная уксусная кислота (99,5%) с нужной температурой плавления, то описанные операции, за исключением добавления уксусного ангидрида, можно не производить.

*** Если присутствуют следы влаги, то фильтровальная бумага становится розовой, что во всех случаях нежелательно.

лиза применяется для определения количества ненасыщенных соединений в различных жирах и маслах [6]. Раствор применялся также для определения роданового числа в смолах [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Söderbäck*, Ann., **419**, 217 (1919).
2. *Walden, Audrieth*, Chem. Rev., **5**, 339 (1928).
3. *Kaufmann, Köoler*, Ber., **58B**, 1553 (1925).
4. *Kerstein, Hoffmann*, Ber., **57B**, 491 (1924).
5. *Kaufmann*, Chem. Ztg., **49**, 768 (1925); Arch. Pharm., **263**, 675 (1925).
6. *Mitchell*, Recent Advances in Anal. Chem., V. I, Philadelphia, 1930, p. 78.
7. *Gardner, Pribyl, Weinberger*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 259 (1934).

30. ГИДРОКСИЛАМИН

$$NH_2OH \cdot HCl + C_4H_9ONa \longrightarrow NH_2OH + NaCl + C_4H_9OH$$

Для приготовления гидроксиламина можно использовать два общих метода, основанных на термической диссоциации некоторых соединений гидроксиламина или на взаимодействии солянокислого гидроксиламина, суспендированного в спирте, с соответствующим алкоголятом натрия. Первый из этих методов был использован Крисмером [1], который перегонял цинкхлориддигидроксиламат при пониженном давлении, и Уленхутом [2], который разлагал третичный фосфат гидроксиламина. Эти методики требуют значительного расхода гидроксиламина, так как он неустойчив при повышенных температурах.

Растворимость гидроксиламина уменьшается с увеличением молекулярного веса спирта, взятого в качестве растворителя для реакции между солянокислым гидроксиламином и алкоголятом. Брюль [3] применял метиловый спирт, а Лехер и Гофман [4] увеличили выход кристаллизацией из этилового спирта. Последующие исследования показали, что бутиловый спирт [5] дает еще лучшие результаты. Описанная ниже методика с применением бутилового спирта дает значительно лучшие результаты, чем старый метод перегонки в вакууме [6].

МЕТОДИКА

1-литровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, закрывают каучуковой пробкой. Желательно, чтобы затвор был герметичным, но нет необходимости использовать ртутный затвор. В пробке должна иметься стеклянная трубка с капилляром, сообщающимся с атмосферой, служащая выходным отверстием, и трубка для подачи раствора бутилата из капельной воронки. Эту трубку нужно изогнуть так, чтобы раствор можно было подавать в ту часть колбы, где происходит наиболее интенсивное перемешивание. Нижняя часть капельной воронки снабжена паровым обогревателем *, чтобы предотвратить затвердевание бутилата натрия. Раствор бутилата натрия готовят в колбе с обратным холодильником нагреванием 23,5 *г* натрия с 300 *мл* продажного перегнанного бутилового спирта (т. кип. 115—117,5°). Полученный раствор должен быть достаточно бесцветным, чтобы не маскировать цвет индикатора **. Натрий растворяется довольно медленно, если не поддерживать повышенную температуру. На бурую окраску, которая появляется в теплом щелочном растворе при быстром переливании его из колбы в капельную воронку, можно не обращать внимания. В колбу насыпают 70 *г* (1,0 моль) хорошо высушенного и тонко размельченного солянокислого гидроксиламина и 0,01—0,02 *г* твердого фенолфталеина. Добавляют 100 *мл* бутилового спирта, и после 10-минутного предварительного перемешивания вводят раствор бутилата с такой скоростью, чтобы индикатор не давал розового окрашивания. Приблизительно через 2,5 часа реакция уже заканчивается. Чтобы уничтожить розовую окраску, в колбу вводят небольшое количество солянокислого гидроксиламина, и перемешивание продолжают до тех пор, пока раствор не станет бесцветным.

---

* Легко сделать змеевиковый обогреватель, обернув свинцовую трубку диаметром 0,4—0,5 *см* вокруг капельной воронки.

** Коричневая окраска — следствие окисления кислородом воздуха. Попадание воздуха через холодильник можно предотвратить пропусканием водорода, выделяющегося во время реакции в реакционную колбу. Для этого используют небольшую трубку в форме перевернутой буквы U. Эту водородную ловушку соединяют с трубкой, наполненной натронной известью для поглощения влаги и углекислоты.

Хлористый натрий собирают на фильтре и отжимают досуха. Его промывают несколькими миллилитрами бутилового спирта и затем четырьмя порциями абсолютного эфира объемом по 15 *мл*. Добавление эфира понижает растворимость гидроксиламина в фильтрате, который помещают в плотно закрытую колбу и охлаждают до —10°.

Гидроксиламин начинает кристаллизоваться уже при 0° в виде больших белых чешуек. Охлаждение ниже —10° производят для увеличения выхода.

Полученные таким образом кристаллы быстро собирают на фильтр, промывают холодным эфиром и помещают в эксикатор на 15 мин. для удаления растворителя. Если гидроксиламин используется не сразу, то его нужно поместить в закрытой трубке в лед. Выход 21,0 *г* (63,5% от теоретического).

Гидроксиламин, оставшийся в фильтрате, можно извлечь в виде солянокислого гидроксиламина. Для этой цели добавляют концентрированную соляную кислоту до тех пор, пока прибавление соляной кислоты не перестанет вызывать осаждения. Осадок отфильтровывают и высушивают. Выход — 15 *г*. Фильтрат состоит в основном из бутилового спирта и содержит избыток кислоты, воду и некоторое количество неосажденного солянокислого гидроксиламина. Для регенерации бутилового спирта фильтрат обрабатывают сухим поташом и перегоняют.

СВОЙСТВА

Гидроксиламин — чрезвычайно неустойчивое соединение, которое, будучи абсолютно чистым, плавится при 33° и кипит при 58° (22 *мм*) [6]. При высоких температурах сильно взрывает. Быстро разлагается при комнатной температуре, особенно в присутствии влаги и углекислоты воздуха. Хорошо растворим в воде, жидком аммиаке и метиловом спирте. Его растворимость в высших спиртах уменьшается с увеличением молекулярного веса последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Crismer*, Bull. soc. chim., [3], **3**, 115 (1890); **6**, 793 (1891).
2. *Uhlenhut*, Ann., **311**, 117 (1900).
3. *Brühl*, Ber., **26**, 2508 (1893); **27**, 1347 (1894).

4. *Lecher, Hofmann*, Ber., 55B, 912 (1922).
5. *Hurd, Brownstein*, J. Am. Chem. Soc., 47, 67 (1925).
6. *De Bruyn*, Rec. trav. chim., 11, 18 (1892).

31. СЕРНОКИСЛЫЙ ГИДРАЗИН

$$2NH_3 + NaClO \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$
$$H_2SO_4 + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_4 \cdot H_2SO_4$$

Единственный хороший метод синтеза гидразина был предложен Рашигом [1]. Он состоит в окислении аммиака гипохлоритом натрия в присутствии таких веществ, как клей или желатина, назначение которых состоит в том, чтобы повысить вязкость раствора и подавить адсорбцией разрушающее действие следов ионов металлов на образовавшийся гидразин [2]. Желательно брать дестиллированную воду. При приготовлении раствора окислителя необходима особая осторожность, так как свободный хлор, если он присутствует в растворе гипохлорита натрия, окисляет аммиак до азота. Раствор гипохлорита натрия должен иметь отчетливую щелочную реакцию *.

МЕТОДИКА

Для приготовления раствора гипохлорита натрия растворяют 320 *г* (8 молей) едкого натра в 1500 *мл* дестиллированной воды и добавляют 1500 *г* дробленого льда. Сосуд помещают в баню со льдом и солью и медленно пропускают ток хлора до тех пор, пока раствор поглотит 210—245 *г* (что соответствует 6—7 грамм-атомам хлора). В растворе все время должен присутствовать лед. Если температура поднимается значительно выше 0°, то некоторое количество гипохлорита натрия подвергается автоокислению до хлората. Если раствор не используют немедленно, то его рекомендуется хранить на льду.

* Влияние этого фактора на выход гидразина часто не принимают во внимание, хотя указания обычно требуют, чтобы растворы гипохлорита были щелочными. Максимальный выход гидразина получается тогда, когда количество непрореагировавшего едкого натра доходит до 0,1—0,15 моль/атом введенного хлора. Рядом авторов было показано, что с уменьшением количества свободной щелочи уменьшается и выход гидразина.

В чашку для выпаривания помещают 1 *л* 28-процентного раствора аммиака (уд. вес 0,90), 600 *мл* дестиллированной воды и 250 *мл* 10-процентного раствора желатины. К этому раствору добавляют 800 *мл* гипохлорита натрия, приготовленного как указано выше. Во время прибавления гипохлорита натрия не должно быть заметного выделения газа *. Затем весь раствор нагревают насколько возможно быстро до кипения, выпаривают до одной трети первоначального объема, охлаждают, фильтруют через воронку Бюхнера и сосуд с фильтратом помещают в смесь соли со льдом. Включают механическую мешалку и медленно из капельной воронки добавляют 200—250 *мл* 40-процентного раствора серной кислоты (уд. вес 1,3) **, поддерживая температуру около 0°. После того как вся кислота прибавлена, раствор оставляют стоять на один час при 0°. Сернокислый гидразин фильтруют через воронку Бюхнера, промывают 25 *мл* ледяной воды и затем промывают холодным спиртом. Получают совершенно чистое вещество, плавящееся при 254°. Выход 37 *г* (35% от теоретического) при расчете на 800 *мл* раствора гипохлорита натрия, содержащего 60 *г* NaOCl. Сернокислый гидразин, оставшийся в растворе и в промывной жидкости, можно выделить как указано в синтезе 32.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Raschig*, Chem. Ztg. **31**, 926 (1907), см. также *Joyner*, J. Chem. Soc., **123**, 1114 (1923).
2. *Bodenstein*, Z. physik. Chem., **139A**, 397 (1928).

---

* Выделение газа указывает на то, что раствор гипохлорита содержит свободный хлор или испытывает автоокисление, или на то, что вещество, увеличивающее вязкость, не эффективно или недостаточно концентрировано.

** Некоторые авторы предпочитают брать концентрированную серную кислоту. Однако вследствие обугливания желатины часто получается окрашенный продукт. Кроме того, во время добавления концентрированной кислоты необходимо непрерывно следить за температурой. Беря 40-процентную серную кислоту, можно легко регулировать скорость добавления. Для приведенных выше количеств точное время добавления серной кислоты — 20 мин.

32. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОСТАТКОВ ГИДРАЗИНА В ВИДЕ ДВУХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ СОЛИ ГИДРАЗИНА ИЛИ СЕРНОКИСЛОГО ГИДРАЗИНА

1. $N_2H_4 + 2C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5CH{=}N{-}N{=}CHC_6H_5 + 2H_2O$
2. $(C_6H_5CHN-)_2 + 2H_2O + 2HCl \longrightarrow 2C_6H_5CHO + N_2H_4 \cdot 2HCl$
3. $(C_6H_5CHN-)_2 + 2H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_5CHO + N_2H_4 \cdot H_2SO_4$

Хотя известно, что бензальдегид реагирует с гидразином в щелочном растворе, давая желтый нерастворимый осадок бензальазина [1], и что последний при перегонке с паром в присутствии минеральных кислот гидролизуется, давая соли гидразина [2], до сих пор не было сделано попыток использовать эти свойства для извлечения остатков гидразина. Эта реакция практически протекает количественно, и ее можно использовать не только для извлечения гидразина, оставшегося в растворе при синтезе Рашига (№ 31), но и для определения и извлечения гидразина в присутствии аммиака или гидроксиламина. При разложении бензальазина и образовании солей гидразина можно регенерировать до 95% бензальдегида.

Этот метод значительно лучше метода, основанного на осаждении сернокислого гидразина в виде трудно растворимой двойной медной соли. Последнюю нужно разлагать сероводородом для выделения меди, а раствор выпаривать до начала кристаллизации.

При выполнении рекомендуемой методики нужно быть осторожным, чтобы не допустить добавления избытка бензальдегида, так как бензальазин отчасти растворяется в нем.

МЕТОДИКА

Превращение сернокислого гидразина в бензальазин. Остатки, содержащие 25 *г* сернокислого гидразина, растворяют в 5 *л* воды, и раствор подщелачивают по метиловому оранжевому едким натром. Добавляют 41 *г* бензальдегида, и раствор тщательно встряхивают. Образовавшуюся суспензию, напоминающую по внешнему виду молоко, оставляют стоять (на ночь), пока не осядет желтый осадок и жидкость не станет прозрачной. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и высуши-

вают при комнатной температуре. Выход 39 *г* (98%) бензальазина, т. пл. 93° (после перекристаллизации из спирта).

Приготовление двухлористоводородного гидразина из бензальазина. 104 *г* бензальазина (0,5 моля) суспендируют в 400 *мл* воды в круглодонной колбе емкостью 4 *л* и добавляют 80 *мл* концентрированной соляной кислоты. Суспензию перегоняют с паром * до тех пор, пока бензальдегид ** не будет больше перегоняться. Раствор обычно изменяет окраску. Поэтому желательно тотчас после получения обработать его активированным углем.

После нагревания раствора в течение 15 мин. адсорбент отфильтровывают, а раствор концентрируют упариванием на водяной бане до объема 60 *мл*. Концентрат охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Дальнейшее охлаждение смесью льда с солью вызывает кристаллизацию двухлористоводородного гидразина. Добавление этилового спирта к маточной жидкости обеспечивает более полное осаждение. Кристаллическую соль отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром. Выход — 49 *г* (93%), т. пл. 199°.

Приготовление сернокислого гидразина из бензальазина. 104 *г* сырого бензальазина (полученного из растворов, оставшихся от синтеза 31) суспендируют в 400 *мл* H_2O и добавляют 60 *мл* концентрированной серной кислоты. Раствор перегоняют с водяным паром до тех пор, пока не перестанет перегоняться бензальдегид, и затем охлаждают смесью соли и льда, для осаждения сернокислого гидразина. Выход—60 *г* (92%) $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Curtius, Jay,* J. prakt. Chem., [2], **39**, 44 (1889).
2. *Шестаков,* ЖРФХО, **37**, 1 (1905).

---

* Во время перегонки колбу нужно нагревать на паровой бане.

** Более полное выделение бензальдегида из дестиллата достигается добавлением «высаливающего» агента (например, сернокислого натрия).

33. АЗОТНОКИСЛЫЙ ГУАНИДИН

Методы, которые были предложены для приготовления солей гуанидина, включают аминирование или аммонолиз некоторых производных угольной кислоты. Фосген [1], хлорпикрин [2] и сложные эфиры ортоугольной кислоты реагируют с раствором аммиака, давая небольшое количество гуанидина. Солянокислый гуанидин получают действием четыреххлористого углерода [3] на жидкий аммиак, под давлением. Мочевина [4] частично подвергается аммонолизу в присутствии хлористого аммония.

При расплавлении роданистого аммония [5, 6] одного или в присутствии солей тяжелых металлов при 180° получается роданистый гуанидин. Эту методику заменили нагреванием нитрата свинца с раствором роданистого аммония в жидком аммиаке до 120° [7]. При этом образуется сернистый свинец и выделяется азотнокислый гуанидин.

Другие методы получения основаны на гидролизе дициандиамида [8—10] и действии азида аммония на метиламин в жидком аммиаке [11]. В промышленности в течение долгого времени использовались методы, включающие плавление роданистого аммония*. Теперь эти методы заменены другими, в которых в качестве исходного материала, прямо или косвенно, используется цианамид кальция.

Дициандиамид, который легко получается из цианамида кальция и является устойчивым соединением, можно превратить в азотнокислый гуанидин реакцией в концентрированном водном растворе азотнокислого аммония под давлением [12, 13] или в плаве [13—16]. Последняя методика дает очень чистый продукт и рекомендуется для лабораторного получения. Указания даны в методике А.

На цианамид можно также действовать непосредственно солями аммония в водных или неводных растворах [17—20]. Разработаны методы, позволяющие избе-

* Этим методом легко получить роданистый гуанидин, но он легко поглощает влагу из воздуха и не может быть получен таким чистым, как азотнокислый гуанидин.

жать выделения чистого цианамида. В этих методах водные растворы цианамида готовятся из цианамида кальция и затем непосредственно вводятся в реакцию с солями аммония. Однако азотнокислый гуанидин можно готовить также из продажного цианамида кальция действием нитрата аммония. Эта реакция легко проходит в расплаве, в концентрированном водном растворе [21] или при непосредственном смешении твердого нитрата аммония с цианамидом кальция и последующим нагреванием до 100° [22]. Последняя методика заслуживает предпочтения, так как она безопасна и при этом получается лучший выход. Методика Б требует применения цианамида кальция довольно хорошего качества, содержащего приблизительно 65% CaNCN.

А. Получение азотнокислого гуанидина сплавлением нитрата аммония с дициандиамидом [16]

$$(H_2NCN)_2 + 2NH_4NO_3 \longrightarrow 2C(NH)(NH_2)_2 \cdot HNO_3$$

Приведенная выше реакция сплавления идет в две стадии с образованием промежуточного нитрата дигуанида [13, 15, 16]. Процесс образования дигуанида эндотермичен; процесс превращения его в гуанидин экзотермичен. Следовательно, температуру можно регулировать добавлением второй половины дициандиамида, так, чтобы одновременно протекали экзотермический и эндотермический процессы. Важно поддерживать температуру в пределах 160—165°, так как более высокая температура способствует образованию некоторых примесей, а при более низкой не происходит полного превращения исходного продукта в гуанидин. Применение следующей методики позволяет получить азотнокислый гуанидин высокой чистоты.

МЕТОДИКА

264 *г* (3,3 моля) совершенно сухого нитрата аммония подогревают до 110° и смешивают с 63 *г* (0,75 моля) дициандиамида, также предварительно подогретого до 110°. Эту смесь помещают в стакан емкостью 600 *мл* и быстро нагревают до 162—165°. Остальные 63 *г* дициандиамида прибавляют в течение получаса с такой

скоростью, чтобы предотвратить самопроизвольное разогревание выше 165°. При этой температуре реакционная смесь выдерживается в течение одного часа. Во время охлаждения расплав размешивают, чтобы предупредить спекание. Еще теплым его растворяют в 900 *мл* воды при 80°, фильтруют и добавляют 5 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор быстро охлаждают до комнатной температуры и отделяют азотнокислый гуанидин фильтрованием. Вторую и третью порции кристаллического продукта получают дальнейшим выпариванием маточного раствора. Этот слегка загрязненный азотнокислый гуанидин растворяют в 3 *л* горячего метилового спирта, нерастворимую часть отфильтровывают, и раствор концентрируют, отгоняя приблизительно 2 *л* метилового спирта. При охлаждении до комнатной температуры выделяется азотнокислый гуанидин. Чистое соединение плавится при 217°. Выход — 300—315 *г* (80—87% от теоретического).

Б. Азотнокислый гуанидин из цианамида кальция и нитрата аммония

$$CaNCN + 2NH_4NO_3 \longrightarrow H_2NCN + Ca(NO_3)_2 + 2NH_3$$
$$H_2NCN + NH_4NO_3 \longrightarrow C(NH)(NH_2)_2 \cdot HNO_3$$

По Гокелю [22] реакция идет следующим образом: сухой нитрат аммония реагирует с гидроокисью кальция, присутствующей в сыром цианамиде кальция, давая нитрат кальция, воду и аммиак. Аммиак и вода сорбируются нитратом кальция, образуя смесь гидратированной и насыщенной аммиаком кальциевой соли с нитратом аммония. Эта смесь обладает свойством переходить в жидкое состояние, поглощая аммиак (раствор Дивера). Эти вещества плавятся ниже 100° и представляют собой растворитель, в котором может происходить реакция между цианамидом кальция и нитратом аммония.

МЕТОДИКА

В 4-литровой колбе смешивают 600 *г* неочищенного цианамида кальция с 1500 *г* нитрата аммония и нагревают на паровой бане. Через 6 час. смесь начинает

заметно густеть и, наконец, принимает консистенцию вязкой жидкости. После этого каждые полчаса начинают отбирать пробы. Пробы разбавляют, фильтруют и исследуют на цианамид 10-процентным аммонийным раствором нитрата серебра. Прекращение выделения желтого осадка цианамида серебра указывает на окончание реакции. Колбу вынимают из паровой бани и добавляют к смеси 2500 *мл* теплой воды. При этом выделяется большое количество аммиака.

Раствор фильтруют и остаток промывают 500 *мл* теплой воды. Фильтрату дают охладиться; выделившиеся кристаллы отфильтровывают, маточный раствор упаривают до половины и снова охлаждают. После того как выделится вторая порция кристаллов, маточный раствор обычно больше не дает реакции на гуанидин при добавлении пикрата аммония к испытуемой пробе.

Общий выход сырого продукта, значительно загрязненного нитратом аммония, составляет 750—800 *г*. Сырой продукт растворяют в 1500 *мл* теплой воды, раствор фильтруют и дают охладиться. Выход азотнокислого гуанидина после осторожной перекристаллизации доходит до 450 *г*, или 75%. Конечный продукт можно применять для многих целей; но если требуется более высокая степень чистоты, его можно перекристаллизовать из метилового спирта, как описано в методике А.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bourchard*, Compt. rend., **69**, 961 (1869).
2. *Hofmann*, Ann., **139**, 107 (1866).
3. *Stähler*, Ber., **47**, 909 (1914).
4. *Blair*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 87 (1926).
5. *Volhardt*, J. prakt. Chem., [2], **9**, 15 (1874).
6. *Delitsch*, J. prakt. Chem., [2], **9**, 1 (1874).
7. *Gockel*, Angew. Chem., **48**, 430 (1935).
8. *Stollé, Krauch*, Ber., **46**, 2337 (1913).
9. *Levene, Senior*, J. Biol. Chem., **25**, 623 (1916).
10. *Davis*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 669 (1921).
11. *Franklin*, Nitrogen System of Compounds, New York, 1935, p. 89.
12. *Majrich*, Chem. Ztg., **58**, 315 (1934).
13. *Davis*, J. Am. Chem. Soc., **43**, 2234 (1921).
14. *Ewan*, Young, J. Am. Chem. Ind., **40**, 109T (1921).
15. *Blair, Braham*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2342 (1922).
16. *Smith, Sabetta, Steinbach*, Ind. Eng. Chem., **23**, 1124 (1931).
17. *Erlenmeyer*, Ann., **146**, 258 (1868).

18. *Rathke*, Ber., **18**, 3102 (1885).
19. *Bannow*, Ber., **4**, 161 (1871).
20. *Blair, Braham*, Ind. Eng. Chem., **16**, 848 (1924).
21. Schmidt, диссертация, Illinois (1936).
22. *Gockel*, Angew. Chem., **47**, 555 (1934).

34. ПЯТИХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

Простой метод получения пятихлористого фосфора высокого качества состоит в прямом соединении чистого треххлористого фосфора с хлором в определенных условиях.

МЕТОДИКА

На рис. 16: *A* — баллон с хлором, *B* — предохранительная склянка со ртутью, *C* — промывалка с серной кислотой для определения скорости тока хлора по коли-

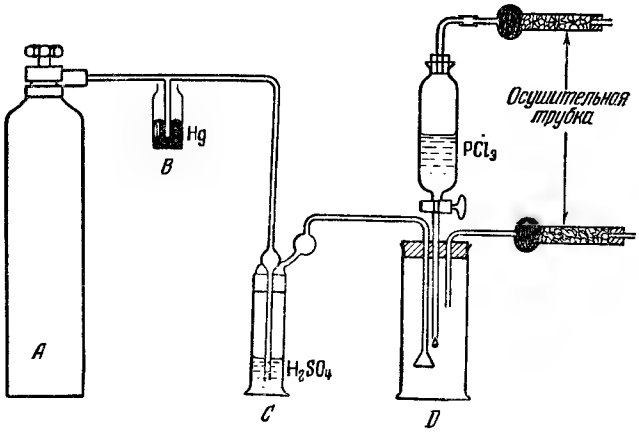


Рис. 16. Приготовление пятихлористого фосфора.

честву пузырьков, *D* — 2-литровый цилиндр, закрытый резиновой пробкой с тремя отверстиями. Цилиндрический стакан рекомендуется брать потому, что из него проще извлечь твердый PCl_5.

В одно из отверстий вставляют перевернутую воронку для введения хлора; во второе отверстие вставляют конец капельной воронки и располагают его непосредственно над расширяющейся частью воронки, из которой выходит хлор. В третье отверстие вставляют трубку для выхода избытка хлора. Чтобы предупредить попадание влаги в реакционную камеру, на конец трубки надевают трубку с хлористым кальцием; такую же трубку присоединяют к входному отверстию капельной воронки. Весь прибор нужно поместить под хорошую тягу.

В капельную воронку наливают 50 *г* чистого треххлористого фосфора. Через прибор пускают равномерный ток хлора из баллона до тех пор, пока реакционный сосуд полностью не заполнится хлором. Затем начинают приливать треххлористый фосфор со скоростью приблизительно одной капли в секунду. (Если жидкость приливать слишком медленно, то конец трубки капельной воронки заполнится образующимся пятихлористым фосфором.) После того как весь треххлористый фосфор прибавлен, хлор пропускают еще в течение 5 мин. и затем оставляют стоять около часа, чтобы прохлорировать остатки треххлористого фосфора.

Пятихлористый фосфор извлекают фарфоровым шпателем и помещают в банку с притертой пробкой, которая предварительно просушивается током сухого воздуха.

Выход PCl_5 в среднем составляет 85% от взятого количества PCl_3; полученный продукт — совершенно белого цвета.

СВОЙСТВА

Пятихлористый фосфор имеет удельный вес приблизительно 1,6 (при комнатной температуре), плавится при 148° под давлением и возгоняется при 160°. Он растворим в сероуглероде и хлористом бензоиле.

35. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Очень чистую ортофосфорную кислоту можно приготовить кристаллизацией кислоты из концентрированных растворов. Эти растворы получают удалением воды из обычной сиропообразной фосфорной кислоты при низкой

температуре и давлении [1]. Это концентрирование нужно проводить с осторожностью, так как неполное удаление воды влечет за собой образование полугидрата $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, т. пл. 30°, а при температурах выше 100° происходит частичное превращение ортофосфорной кислоты в пирофосфорную.

МЕТОДИКА

2 *кг* 85-процентной продажной сиропообразной ортофосфорной кислоты помещают в 5-литровую круглодонную колбу с холодильником, соединенным с колбой для отсасывания. Прибор (рис. 17) собирают таким образом,

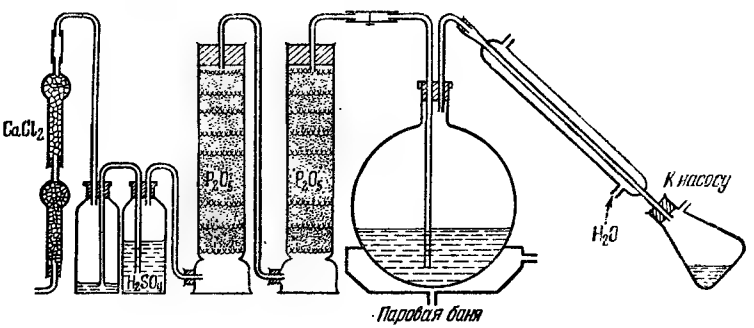


Рис. 17. Приготовление кристаллической ортофосфорной кислоты.

чтобы воздух, высушенный концентрированной серной кислотой и пятиокисью фосфора, мог пробулькивать через капиллярную трубку, опущенную в жидкость.

Перегонку производят при пониженном давлении, подогревая колбу на паровой бане и непрерывно пропуская ток сухого воздуха. Сухой воздух не только значительно облегчает удаление воды, но также все время перемешивает кислоту. Бо́льшая часть воды легко отгоняется при давлении, создаваемом водоструйным насосом. Для удаления оставшейся части воды необходимо поддерживать давление 1—3 *мм* с помощью масляного насоса. Для концентрирования кислоты требуется 36—40 час. Для того чтобы вызвать кристаллизацию сконцентрированного остатка, к нему добавляют кристаллы кислоты, получен-

ные охлаждением на ледяной бане небольшого количества сконцентрированной кислоты. В течение всей кристаллизации нужно поддерживать температуру около 30°. После того как приблизительно одна треть массы закристаллизуется, маточную жидкость сливают с кристаллов в безводной атмосфере *.

Чтобы получить очень сухую кислоту, необходима перекристаллизация. Твердую кислоту сушат пропусканием очень сухого воздуха через кристаллы в течение нескольких дней при низком давлении.

Выход, рассчитанный на вес взятой H_3PO_4, практически составляет 100%, так как кислоту, отделенную от кристаллов, можно добавить к следующей порции, которую нужно сконцентрировать. Качество продукта при этом не меняется.

Конечный продукт, приготовленный таким способом, имеет т. пл. 42,35—42,45°. За температуру плавления принимают ту температуру, при которой исчезает последний кристалл.

Во время определения температуры плавления кристаллы необходимо медленно нагревать, быстро перемешивая ввиду низкой теплопроводности кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. О гидратах ортофосфорной кислоты см. *Smith, Menzies*, J. Am. Chem. Soc., **31**, 1183 (1909).

36. ТРЕХИОДИСТЫЙ МЫШЬЯК

$$AsCl_3 + 3KJ \longrightarrow 3KCl + AsJ_3$$

Трехиодистый мышьяк готовят прямым соединением элементов в растворителе или без него [1], реакцией иода с трехокисью мышьяка [2] или его сульфидом [3] и реакцией водных растворов соединений мышьяка с иоди-

---

* Для отделения маточной жидкости от кристаллов брали цилиндрическую банку высотой 45 *см* и диаметром 22 *см* с хорошо притертой стеклянной крышкой. На дно ее ставили кристаллизационную чашку с P_2O_5 и использовали ее как эксикатор. Для небольших количеств можно взять большой эксикатор.

дами [4]. Последний метод является наиболее удобным для получения трехиодистого мышьяка в чистом состоянии.

МЕТОДИКА

Раствор 14 *г* трехокиси мышьяка в 200 *мл* концентрированной соляной кислоты смешивают с раствором 70 *г* иодистого калия в 70 *мл* воды. Осадку трехиодистого мышьяка дают постоять 4—5 мин. и затем отфильтровывают и сушат. Осадок очищают от примеси хлорида калия растворением в сероуглероде и выпариванием растворителя. Выход чистого кристаллического вещества 57 *г* (90%).

СВОЙСТВА

Трехиодистый мышьяк обычно кристаллизуется в виде оранжево-желтых листочков, имеющих некоторую тенденцию к возгонке ниже 100° и плавящихся при 149° с образованием красной жидкости. Т. кип. 400°. Трехиодистый мышьяк хорошо растворяется в сероуглероде, хлороформе, бензоле, толуоле и ксилоле, хуже в спирте, эфире и воде. Он гидролизуется довольно медленно, может быть извлечен из водного раствора неизмененным. Трехиодистый мышьяк медленно реагирует с кислородом воздуха, выделяя иод.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Duncan,* Pharm. J., [4], **18,** 8 (1904); *Cowley, Catford,* Pharm. J. [4], **21,** 131 (1905); *Nickles,* Compt. rend., **50,** 872 (1860); *Bamberger, Philippi,* Ber., **14,** 2643 (1881); *Fisk,* Am. Mineral., **15,** 263 (1930).
2. *Brame,* Compt. rend., **33,** 579 (1851); *Richter,* Apoth. Zeit., **26,** 728, 742 (1911).
3. *Schneider,* J. prakt. Chem., [2], **34,** 505 (1886); [2], **36,** 498 (1887).
4. *Bamberger, Philippi,* Ber., **14,** 2643 (1881); *Paternosto,* Rev. facultad cienc. quim. (Univ. La Plata), **7,** 43—46 (1930); C. A., **25,** 45 (1931).

37. ТРЕХИОДИСТАЯ СУРЬМА

$$2Sb + 3I_2 \longrightarrow 2SbI_3$$

Трехиодистая сурьма впервые была приготовлена [1] нагреванием сурьмы и иода, но обычно этот метод не

применяют, так как реакция протекает чрезвычайно бурно.

Никлес [2] смягчил реакцию, применив раствор иода в сероуглероде. Опыт показал, что в этих условиях реакция не идет до конца и продукт всегда требует очистки. Другие методы основаны на замещении серы в трехсернистой сурьме иодом [3] и взаимодействии раствора иодистого калия в ацетоне с треххлористой сурьмой [4]. Ни один из этих методов не дает чистого продукта. Описываемый ниже способ прост и дает чистый кристаллический продукт.

МЕТОДИКА

20 *г* порошкообразной сурьмы суспендируют в 1 *л* кипящего бензола в колбе с обратным холодильником. Нужно поддерживать энергичное кипение, чтобы сурьма не оседала на дно колбы. Через холодильник постепенно добавляют небольшой избыток твердого иода. Первая порция иода обесцвечивается почти мгновенно. Последующие порции реагируют все медленнее. Прежде чем добавление закончится, начинают образовываться красивые кристаллы трехиодистой сурьмы. Кипение нужно поддерживать в течение получаса, чтобы быть уверенным в окончании реакции. При охлаждении реакционной смеси иодид, который был еще в растворе, выкристаллизовывается в виде красивых гексагональных пластинок. Выход 64 *г* (80%). Концентрированием маточного раствора можно получить дополнительную порцию кристаллов. Эти кристаллы загрязнены иодом, бóльшую часть которого можно удалить промыванием кристаллов четыреххлористым углеродом, в котором трехиодистая сурьма не растворяется.

При использовании механической мешалки этот метод можно применить для приготовления больших количеств вещества.

СВОЙСТВА

Трехиодистая сурьма образует красивые рубиново-красные кристаллы, растворяющиеся в сероуглероде, бензоле, спирте и ацетоне. Тенденция к возгонке становится

заметной около 100°. Температуры плавления и кипения соответственно равны 166° и около 400°.

Трехиодистая сурьма энергично реагирует с влагой воздуха, давая иодокись. То же соединение образуется при продолжительном воздействии сухого воздуха. В этом случае происходит частичное замещение иода на кислород.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Serullas*, J. pharm. chim., [2], **14**, 19, 1828; *Berthelot*, там же, [2], **14**, 615 (1828).
2. *Nickles*, J. pharm. chim., [3] **41**, 147 (1862).
3. *Schneider*, Pogg. Ann., **109**, 610 (1860); *Oddo, Giachery*, Gazz. chim. ital., **53**, 56 (1923).
4. *Naumann*, Ber., **37**, 4333 (1904).

38. ЗАКИСЬ И ХЛОРОКИСЬ ВАНАДИЯ

$$V_2O_5 + 3H_2 \longrightarrow V_2O_2 + 3H_2O$$
$$V_2O_2 + 3Cl_2 \longrightarrow 2VOCl_3$$

Классический лабораторный метод приготовления хлорокиси ванадия заключается в восстановлении пятиокиси ванадия водородом с последующим хлорированием низшего окисла. Эти процессы проводят в стеклянных трубках при низкой температуре. Если температура во время хлорирования становится слишком высокой, окисел приплавляется к стеклу, спекается, и бо́льшая часть окисла не хлорируется. При этом бывают случаи, когда трубка трескается. Эти трудности устраняются, если перед хлорированием окись ванадия смешать с тонкоразмельченным древесным углем. Роль угля не выяснена, но во время реакции он не расходуется.

А. Закись ванадия

Трубку из стекла пирекс длиной 100 *см* и диаметром около 2,5 *см* заполняют на одну треть пятиокисью ванадия. После того как воздух вытеснят водородом, трубку с содержимым нагревают до темнокрасного цвета. Медленный ток водорода пропускают до тех пор, пока смесь в трубке не станет черной. Затем нагревание прекращают, но водород продолжают пропускать через трубку до тех пор, пока ее содержимое не остынет.

Б. Хлорокись ванадия

Черную закись ванадия смешивают с равным по весу количеством активированного угля, высушенного нагреванием при температуре возможно более высокой, но не вызывающей воспламенения. Стеклянную трубку заполняют сухой смесью таким образом, чтобы оставалось только небольшое пространство для свободного прохода хлора над смесью. Воздух в трубке вытесняют сухим хлором. Продолжая пропускание хлора, производят обогрев трубки движением горелки вдоль верха трубки. Температуру поддерживают ниже температуры красного каления. Жидкость, перегоняющуюся из трубки, собирают в перегонную колбу, охлаждаемую смесью льда с солью. Содержимое нужно предохранять от попадания влаги, присоединив к боковому отростку колбы осушительную трубку. Избыток хлора необходимо обязательно удалить. Выход — 80 *г* (71% от теоретического).

ОЧИСТКА

Продукт окрашен в красный цвет благодаря примеси четыреххлористого ванадия и содержит значительное количество растворенного хлора. Эти примеси можно удалить фракционированной перегонкой и последующей перегонкой над металлическим натрием. Последние несколько миллилитров хлорокиси ванадия не следует отгонять от остатка натрия, обогревая колбу голым пламенем, так как перегрев часто вызывает взрыв.

Для предохранения хлорокиси от влаги воздуха удобен применяемый при перегонках в вакууме паук, отводную трубку которого нужно соединить с осушительной трубкой. Выход — 70 *г* (87% от теоретического); т. кип. 124,5—125,5° при 744 *мм*.

СВОЙСТВА

Хлорокись ванадия — лимонно-желтая жидкость с т. кип. 124,5° при 736 *мм* и 127,16° при 760 *мм*. Она остается жидкой при охлаждении до —77°. Упругость пара при —77° равна 4,1 *мм*, при 0° — 21 *мм*, при 85° — 270 *мм*.

Плотность — 1,854 при 0° и 1,811 при 32°. При обычных температурах она не растворяет в себе углерод, водород, азот, кислород, кремний, теллур, металлы и не реагирует с ними. Исключение составляют щелочные металлы и сурьма. Реакции со щелочными металлами сопровождаются взрывом при определенных температурах, изменяющихся от 30 (для цезия) до 180° (для натрия). Для лития такая температура не определена.

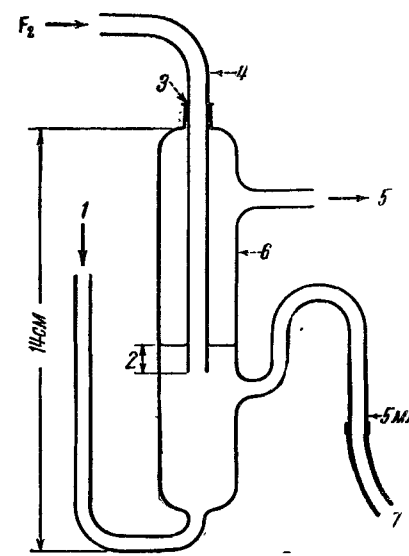
Белый фосфор в небольших (относительно взятой хлорокиси) количествах растворяется без заметной реакции, но в больших пропорциях реагирует со взрывом. Мышьяк и сурьма взаимодействуют гораздо менее энергично, а красный фосфор вообще не реагирует. Сера, галоиды и многие органические соединения растворяются в хлорокиси ванадия. Парафиновые углеводороды и их галоидопроизводные обычно не реагируют с хлорокисью ванадия, но смешиваются с ней во всех отношениях. Альдегиды реагируют энергично. Хлорокись ванадия реагирует даже со следами воды, образуя твердое вещество, окрашенное в красный цвет.

Глава VI

39. ФТОРИСТЫЙ КИСЛОРОД

$$2NaOH + 2F_2 \longrightarrow 2NaF + OF_2 + H_2O$$

Это вещество готовят пропусканием газообразного фтора через 2-процентный раствор едкого натра [1—3]. Полученный продукт является смесью, состоящей приблизительно из 50% OF_2, 50% O_2 и небольшого количества фторидов углерода (из прибора, в котором получался фтор).



Р и с. 18. Прибор для получения фтористого кислорода.

1—2-процентный раствор NaOH; *2*—глубина погружения 5—20 *мм*; *3*—красная замазка между металлом и стеклом; *4*—медная, монельметаллическая или платиновая трубка диаметром 6 *мм*; *5*—трубка (отвод) к промывным склянкам; *6*—стекло пирекс диаметром 25 *мм*; *7*—резиновая трубка с винтовым зажимом для регулировки уровня раствора в трубке.

МЕТОДИКА

Раствор едкого натра из большого сосуда (при комнатной температуре) пропускают со скоростью 1 *л/час* через особое устройство из стекла пирекс (рис. 18). Это устройство имеет трубку для выхода раствора, трубку для выхода газа, а также медную или платиновую трубку для введения фтора. Последняя трубка, герметически соединенная со стеклом красным сургучом, погружена на 0,5—2 *см* в щелочной раствор. Фтор пускают прямо из генератора через вводную трубку со

скоростью 1—3 *л/час*. Если предварительно фтор охладить жидким воздухом, выход значительно снижается [2]. Сначала к выходной трубке присоединяют промывную склянку, заполненную водой (рис. 19), затем ловушку, охлаждаемую смесью твердой углекислоты и спирта, и,

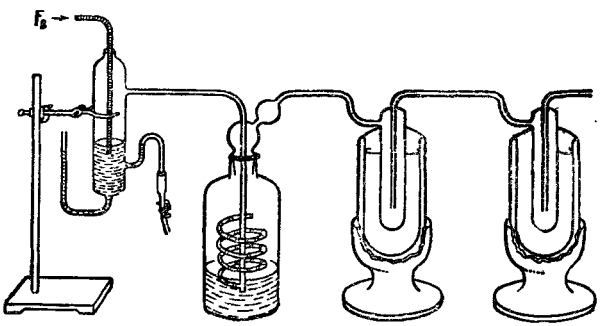


Рис. 19. Система для предварительной очистки фтористого кислорода.

наконец, другую ловушку, охлаждаемую жидким воздухом. OF_2 освобождается от фтора в промывной склянке, а пары воды вымораживаются в первой ловушке. Смесь OF_2—O_2 конденсируется в светложелтую жидкость в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Смесь можно испарить в сухой стеклянный баллон и сохранять в нем.

Дальнейшую очистку производят выкачиванием жидкости из ловушки, не вынимая ее из жидкого воздуха. Водоструйный насос является в данном случае наилучшим, так как выходящий газ (сначала кислород) при соприкосновении с маслом вакуум-насоса производит взрыв.

Этим способом можно получить смесь, содержащую 85 молярных процентов фтористого кислорода. Дальнейшую очистку производят фракционированной перегонкой при низких температурах.

СВОЙСТВА

Чистый фтористый кислород — бесцветный газ, т. пл. —223,8° и т. кип. —144,8°.

Теплота его образования — около 7000 *кал*; теплота испарения — 2508 *кал*. $\Delta F^\circ_{298} \approx 11{,}000$ *кал* из O_2 и F_2 и

$S°_{298} \approx 58$ *кал* на градус. Растворимость фтористого кислорода в 100 *мл* воды при 0° и 1 *атм* равна 6,8 *мл*.

Газ не разрушает сухое стекло или кварц при обычных температурах. Он разлагается при повышенных температурах. Реагирует со ртутью при комнатной температуре и приводит в негодность ртутные манометры. Смазка для кранов также подвергается медленному действию фтористого кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lebeau, Damiens*, Compt. rend., **188**, 1253 (1929).
2. *Ruff, Menzel*, Zeit. anorg. allgem. Chem., **190**, 257 (1930); **198**, 39 (1931).
3. *Cady*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 246 (1935).

40. ЖИДКИЙ СЕРОВОДОРОД

$$CaS + MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow CaCl_2 + Mg(CH)_2 + H_2S$$

Обычный метод приготовления сероводорода из сернистого железа и соляной кислоты неудобен тем, что сероводород может увлечь такие летучие кислоты, как сернистую и соляную.

Чтобы избежать этого, Габерман [1], Рандалл и Быховский [2] предложили метод, основанный на реакции между сульфидом кальция, хлоридом магния и водой. Ниже дано описание этого метода и способа сжижения сероводорода.

МЕТОДИКА

Весь процесс нужно проводить под тягой *.

Прибор для получения сероводорода изображен на рис. 20. Гидроокись бария в *C* поглощает первую порцию сероводорода и превращается в гидросульфид бария. После этого сероводород проходит через поглотитель бес-

---

* Сероводород приближается по токсичности к дицианну и синильной кислоте. Люди обладают различной чувствительностью к сероводороду. Острое отравление сероводород может вызвать при концентрации 0,06—0,08%.

препятственно, но другие летучие кислоты удерживаются. Предварительное охлаждение (склянка *F*) повышает выход жидкого сероводорода. К 500 *мл* насыщенного раствора хлорида магния, находящегося в реакционной колбе, добавляют 10 *г* хлорида магния и 50 *г* чистого

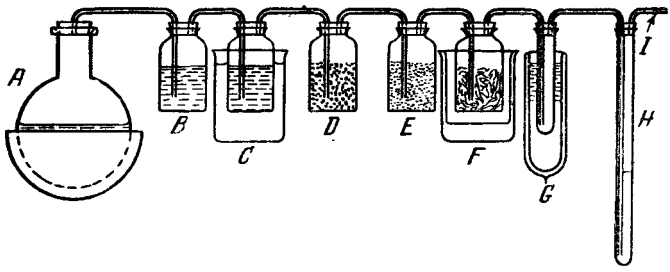


Рис. 20. Прибор для приготовления жидкого H_2S.

A — колба емкостью 2 *л* с водяной баней; *B* — газовая склянка емкостью 250 *мл*, наполненная водой; *C* — газовая склянка емкостью 250 *мл*, наполненная насыщенным раствором гидрата окиси бария, охлаждаемая смесью льда с солью; *D* — газовая склянка емкостью 250 *мл*, наполненная хлористым кальцием; *E* — газовая склянка емкостью 250 *мл*, наполненная пятиокисью фосфора; *F* — газовая склянка емкостью 250 *мл*, наполненная стеклянной ватой, охлаждаемая твердой углекислотой, находящейся в двух вставленных друг в друга стаканах (между которыми положена вата); *G* — пробирка емкостью 50 *мл*, погруженная в сосуд Дюара со смесью твердой углекислоты и эфира; *H* — большая трубка со ртутью для регулировки давления; *I* — отвод к тяге.

сульфида кальция *. При нагревании смеси до 60° ток сероводорода становится постоянным и равномерным. Время реакции можно сократить, если до полного вытеснения воздуха из прибора не включать ртутную ловушку *H*, которая создает давление. Первый опыт дает низкий выход, так как некоторое количество сероводорода идет на заполнение прибора.

Последующие опыты могут дать выход до 19 *г* (80%), и в течение дня можно получить несколько сот миллилитров жидкости.

---

* Сульфид кальция разлагается при хранении. Продажный продукт в момент приготовления является обычно 85-процентным, но при использовании может содержать лишь несколько процентов сульфида кальция.

СВОЙСТВА

Сероводород — ядовитый газ. Плотность 0,96, т. пл. —82,9°, т. кип. —59,4°, критическая температура 100,5°, критическое давление 89 *атм*, поверхностное натяжение 25,43 дин, удельная электропроводность $0{,}2 \cdot 10^{-9}$, диэлектрическая постоянная 8,6 и вязкость 0,0041 *дин/см*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Habermann*, Chem. Zentr., **1890**, I, 82.
2. *Randall, Bichowsky*, J. Am. Chem. Soc., **40**, 373 (1918).

41. БРОМИСТЫЙ ТИОНИЛ

$$SOCl_2 + 2HBr \longrightarrow SOBr_2 + 2HCl$$

Бромистый тионил готовят действием бромистоводородной кислоты на хлористый тионил [1]; иногда бромистоводородную кислоту заменяют бромидом натрия и бромидом алюминия [2]. Недавно было проведено тщательное исследование методов приготовления бромистого тионила и найдено, что наиболее выгодным является взаимодействие бромистоводородной кислоты с хлористым тионилом. Однако во всех случаях значительная часть хлористого тионила не вступает в реакцию и смешивается с бромистым тионилом, что вызывает необходимость фракционирования. Следующая методика состоит в пропускании безводного бромистого водорода через холодный технический хлористый тионил.

МЕТОДИКА

Бромистый водород готовят смешением паров брома с избытком водорода и пропусканием смеси над раскаленной платиновой проволокой или, лучше, над платинированным силикагелем (см. синтез 53). Получившийся газ, свободный от брома, сушат пропусканием через колонку с хлористым кальцием и пятиокисью фосфора.

Бромистый водород пропускают в 50 *мл* технического хлористого тионила в течение 12 час. при 0°.

Получается красноватая жидкость, которая при перегонке под пониженным давлением в приборе, сделанном

целиком из стекла, дает 50 *мл* оранжево-красной жидкости, кипящей при 69—70° при 62 *мм*. Вторичная перегонка дает оранжево-желтый продукт с т. кип. 48° при 20 *мм*. Данные анализа для $SOBr_2$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Br	76,68; 76,85.	76,88

Выход почти количественный. Удельный вес, определенный методом Вестфаля, — 2,688 при 20°. Бромистый тионил замерзает при —52°; при стоянии он медленно разлагается. Его нужно хранить в бутылях с хорошо притертыми стеклянными пробками.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Besson,* Compt. rend., **122**, 320; **123**, 884 (1896).
2. *Hartog, Sims,* Chem. News, **67**, 82 (1893).
3. *Mayes, Partington,* J. Chem. Soc., **1920**, 2504.

42. ХЛОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$$

Хлористый сульфурил впервые был приготовлен в 1838 г. [1] действием хлора на смесь этилена и сернистого ангидрида. Это соединение можно также получить взаимодействием хлора с сернистым ангидридом в присутствии камфоры в качестве катализатора.

Можно взять и другие катализаторы, например ледяную уксусную кислоту или безводную муравьиную кислоту.

Даннель [2] использовал в качестве катализатора гранулированный активированный древесный уголь. Метод Даннеля может быть легко приспособлен для получения сравнительно больших количеств этого очень важного реактива.

МЕТОДИКА

В установку Даннеля (рис. 21) включают прибор для регулирования тока двух газов *. В качестве реактора

* В качестве источника хлора можно брать прибор для его получения. В этих условиях прибор для регулирования скорости работает довольно хорошо. (При использовании баллона с хлором он работает значительно лучше.)

используют обычный прямой стеклянный холодильник. Преимущество такого реактора заключается в том, что уголь можно активировать прямо в трубке (из стекла пирекс) этого холодильника, и в том, что эта трубка представляет собой длинную колонку, через которую проходят газы, что увеличивает эффективность катализатора.

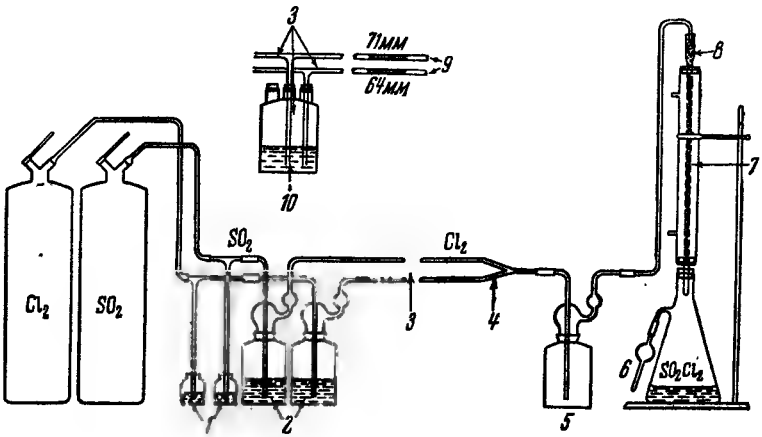


Рис. 21. Приготовление хлористого сульфурила.

1—ловушки со ртутью; *2*—серная кислота; *3*—реометр; *4*—*V*-образная трубка; *5*—камера для смешения; *6*—трубка с $CaCl_2$; *7*—холодильник; *8*—катализатор из активированного угля; *9*—капилляры диаметром 1 *мм*; *10* —масло. Линии тока SO_2 и Cl_2 находятся на одном уровне; все соединения сделаны из каучуковых трубок. мкость склянок Дрекселя 250 *мл*; емкость склянок Вульфа 250 *мл*; емкость приемника SO_2Cl_2 1000 *мл*; внутренний диаметр капиллярных трубок реометра 1 *мм*; длина капиллярных трубок реометра 71 и 64 *мм*; внутренний диаметр Т-образных трубок 4 *мм*; длина стеклянной трубки холодильника 80 *см*; внутренний диаметр стеклянной трубки холодильника 14 *мм*; длина рубашки холодильника 53 *см*; внутренний диаметр рубашки холодильника 40 *см*.

Поток двух газов регулируют специальным прибором, как показано на рисунке. Прибор состоит из двухгорловой склянки Вульфа, в которую вставлены две Т-образные трубки. Вертикальные отростки этих трубок опущены в тяжелое парафиновое масло, которым заполнена одна треть склянки. В Т-образных трубках газы проходят по горизонтальным частям, к концам которых присоединены капиллярные трубки. Длина капилляров обратно пропорциональна удельным плотностям хлора и сернистого

ангидрида. Все соединения и пробки сделаны из каучука. Как только масло остановится на одинаковом уровне в обоих вертикальных отростках Т-образных трубок, в камеру для смешения подают равные количества двух газов.

Равные объемы хлора и сернистого ангидрида проходят через соответствующие промывные склянки, смешиваются и проходят через активированный уголь. Последний находится в прямой трубке (из стекла пирекс) холодильника и поддерживается пробкой из стеклянной ваты. Холодильник охлаждают водопроводной водой. Хлористый сульфурил стекает по каплям в приемник, присоединенный к холодильнику. Перед тем как подсоединить трубку с углем *, из системы вытесняют воздух. Поток двух газов отрегулирован таким образом, что уровни жидкости в рукавах трубки *Т* останавливаются на одинаковой высоте. Для получения наилучших результатов нужен быстрый ток газовой смеси. Его можно отрегулировать так, чтобы жидкий хлористый сульфурил стекал в приемник непрерывной струей.

Практический выход при расчете на 5,34 *кг* сернистого ангидрида и 5,68 *кг* хлора составил 10,45 *кг*. Это эквивалентно 96,2% по отношению к взятому количеству хлора или 97,5% по отношению к взятому количеству сернистого ангидрида.

СВОЙСТВА

Хлористый сульфурил—бесцветная жидкость с т. кип. 69,2° и удельным весом 1,7045 при 0°. В сухом состоянии он устойчив, но разлагается водой с образованием серной и соляной кислот.

Гидролиз протекает при низких температурах. Свет разлагает хлористый сульфурил с выделением хлора.

Действием хлористого сульфурила на соли органических кислот можно получить хлорангидриды этих кислот:

$$2RCOONa + SO_2Cl_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2RCOCl$$

---

* Начало реакции ускоряется, если к углю добавить немного хлористого сульфурила.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Regnault*, Ann. chim. phys., [2], **69**, 170 (1838).
2. *Danneel*, Z. angew. Chem., **39**, 1553 (1926).

43. ДВУОКИСЬ СЕЛЕНА

Двуокись селена, в отличие от сернистого ангидрида, не так легко получить прямым соединением элементов. Лучшими методами получения двуокиси селена являются: сжигание селена в присутствии двуокиси азота (А) и окисление селена азотной кислотой (Б). В первом случае очистку производят возгонкой; второй способ дает чистый продукт только в том случае, если исходный селен чист.

А. Получение двуокиси селена сжиганием селена в кислороде и двуокиси азота

$$Se + O_2 \xrightarrow{(NO_2)} SeO_2$$

Прибор для получения двуокиси селена показан на рис. 22.

100 *г* селена помещают в трубку диаметром 5 *см* и длиной 45 *см*, запаянную с одного конца. Через двурогий

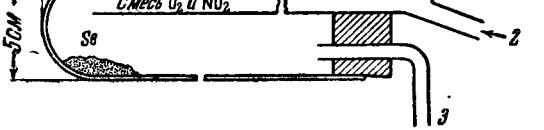


Рис. 22. Прибор для синтеза двуокиси селена.

1—от источника NO_2 через трубку с $CaCl_2$; *2*—от баллона с O_2 через трубку с $CaCl_2$; *3*—выходная трубка, ведущая к поглотительной системе.

форштосс в трубку вводят двуокись азота и кислород, высушенные хлористым кальцием. Перед тем как привести газы в соприкосновение с селеном, их тщательно смешивают. Для каждого газа лучше брать отдельные осушительные трубки, так как двуокись азота содержит

значительное количество влаги, и нужно часто менять хлористый кальций. Если между осушительной трубкой для двуокиси азота и двурогим форштоссом поместить кран, то хлористый кальций можно менять, не прерывая тока кислорода и нагревания.

После того как весь воздух и влага будут удалены из трубки, селен сильно нагревают пламенем горелки. На поверхности селена образуется белый осадок двуокиси селена; но как только температура становится достаточно высокой, двуокись воспламеняется. В то же время оставшийся селен расплавляется в вязкую массу и загорается светлоголубым пламенем. Сублимат собирается на поверхности трубки, по которой подается газ, и на стенках реакционного сосуда. Для поглощения окислов азота выходящие газы пропускают через воду и затем через едкий натр. После того как весь селен прореагирует, трубке дают остыть, не прерывая тока кислорода, и затем извлекают двуокись селена.

Этим методом можно легко получить 114 *г* двуокиси селена (выход 80%). Некоторая потеря селена обусловлена, вероятно, образованием закиси. Естественно, что присутствие примеси теллура также понижает выход. Можно предположить, что теллур остается в виде окисла, так как последний не обладает летучестью.

Двуокись селена получается в виде белоснежного вещества, которое можно хранить в плотно закрытой банке в течение неопределенно долгого времени. На воздухе оно становится розовым в результате восстановления (пылью).

Б. Получение двуокиси селена окислением селена азотной кислотой

$$Se + 4HNO_3 \longrightarrow H_2SeO_3 + 4NO_2 + H_2O$$
$$H_2SeO_3 \longrightarrow H_2O + SeO_2$$

В фарфоровую чашку наливают 100 *мл* концентрированной азотной кислоты и ставят на песчаную баню. Во время нагревания бани осторожно, небольшими порциями добавляют неочищенный селен; всего нужно добавить 60 *г*. Селен должен располагаться по поверхности

кислоты, причем, прежде, чем добавлять новую порцию селена, нужно дать осесть образовавшейся пене.

К концу реакции температура песчаной бани должна быть такой, чтобы началось испарение. Нагревание продолжают до тех пор, пока не высохнет * остаток.

Остаток можно теперь подвергнуть дальнейшей очистке или способом мокрой обработки, или возгонкой [1].

МОКРЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ

Остаток обрабатывают таким количеством воды, чтобы перевести двуокись селена в раствор, затем фильтруют и обрабатывают 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. В раствор пропускают медленный ток сернистого газа до тех пор, пока не перестанет выделяться тепло. На это потребуется 2—5 час. ** Осаждается красный селен, превращающийся в вязкую серую массу, которая через несколько часов становится хрупкой. Кипячением осадка можно ускорить это превращение. Селен отфильтровывают, растирают в ступке, отмывают от кислоты, высушивают и нагревают на горелке. Когда масса остынет, ее растворяют в азотной кислоте и выпаривают как прежде. Чтобы полностью удалить азотную кислоту, остаток растворяют в 75 *мл* воды и снова выпаривают. Получается около 76 *г* белой двуокиси селена (90%).

ОЧИСТКА ВОЗГОНКОЙ

Неочищенную двуокись селена, загрязненную медью или другими тяжелыми металлами, присутствовавшими в руде, из которой был получен селен, растирают в порошок и помещают в фарфоровую чашку. Затем двуокись селена смачивают небольшим количеством азотной кислоты. Над чашкой укрепляют две перевернутые вставленные друг в друга воронки, причем носик бо́льшей воронки

* Нужно быть осторожным при выпаривании и последующем охлаждении и все время перемешивать смесь, так как иначе может образоваться твердая плотная масса.

** Когда красный осадок осядет на дно в виде вязкой массы, процесс считается законченным.

закрывают тампоном из стеклянной ваты. Чашку нагревают открытым пламенем. (Можно взять и одну воронку, но тогда получается меньший выход.)

Вещество возгоняется при 317°; при попадании на холодную воронку оно застывает в виде длинных игольчатых кристаллов. Температура плавления в запаянной трубке возогнанной двуокиси селена 340°.

Возогнанная двуокись селена после сушки над пятиокисью фосфора в течение 12 месяцев содержит 0,045—0,088% воды [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lenher*, J. Am. Chem. Soc., **20**, 559 (1898).
2. *Julien*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1799 (1925).

44. ШЕСТИФТОРИСТЫЕ СЕРА, СЕЛЕН И ТЕЛЛУР

$$S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$$
$$Se + 3F_2 \longrightarrow SeF_6$$
$$Te + 3F_2 \longrightarrow TeF_6$$

Приготовление гексафторидов серы, селена и теллура состоит в пропускании газообразного фтора над элементарными веществами.

МЕТОДИКА

Измельченную серу, селен или теллур помещают в медную трубку. Выходное отверстие соединяют с системой, состоящей из ловушки, охлаждаемой смесью льда и концентрированной соляной кислоты, и другой ловушки, погруженной в жидкий воздух или в смесь спирта с твердой углекислотой. В трубку пропускают фтор (см. синтез 51) со скоростью 1—3 *л/час*. Реакция протекает спокойно. Большая часть низших фторидов конденсируется в ловушке, охлаждаемой смесью льда с концентрированной соляной кислотой. В приемнике, охлаждаемом жидким воздухом или твердой углекислотой, собираются в основном гексафториды.

Шестифтористую серу можно пропустить через воду, высушить над пятиокисью фосфора и затем очистить повторной возгонкой в вакууме при низкой температуре.

Шестифтористые селен и теллур лучше всего очистить повторной возгонкой при температуре твердой углекислоты.

Наименее летучие примеси в основном состоят из низших фторидов (тетрафторидов).

СВОЙСТВА

Все полученные гексафториды представляют собой белые твердые вещества, бесцветные жидкости или бесцветные газы.

Таблица 8

	Т. пл., °С	Температура возгонки, °С	Теплота образования, *кал.*	S^0_{298}	F^0_{298} *кал* (из элементов)
SF_6	—50,8	—63,8	262,000	69,5	—237,400
SeF_6	—46,6	—46,6	246,000		
TeF_6	—38,9	—38,9	315,000		

Гексафториды возгоняются не плавясь. При обычных температурах они не действуют на стекло. Шестифтористый селен и теллур разъедают стекло при температуре размягчения стекла или близкой к ней. Шестифтористый теллур разлагает воду. Шестифтористая сера не действует на ртуть, в отличие от гексафторидов селена и теллура. Все гексафториды в газообразном состоянии пропускают ультрафиолетовые лучи, вплоть до самых коротких волн, даваемых кварцевым спектрографом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schumb Gamble*, J. Am. Chem. Soc., 52, 4302 (1930).
2. *Yost, Claussen*, J. Am. Chem. Soc., 55, 885 (1933).

45. ЗАКИСНЫЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ ХРОМ

$$CrCl_3(\text{водн.}) + [H] \longrightarrow CrCl_2(\text{водн.}) + HCl$$
$$CrCl_2(\text{водн.}) + 2NaC_2H_3O_2 \longrightarrow Cr(C_2H_3O_2)_2 + 2NaCl$$

Из всех солей закиси хрома уксуснокислую соль легче всего приготовить и очистить. Кроме того, она легко

реагирует с кислотами и поэтому применяется в качестве исходного материала для приготовления других солей закиси хрома.

Обычные методы приготовления уксуснокислой закиси хрома основаны на нерастворимости соли в холодной воде [1, 2]. Приготовление соли иногда затрудняется тем, что соединения двухвалентного хрома чрезвычайно чувствительны к окислению воздухом.

МЕТОДИКА

Прибор собирают, как показано на рис. 23. Фильтр *A*, диаметром около 1 *см*, неплотно набивают стеклянной

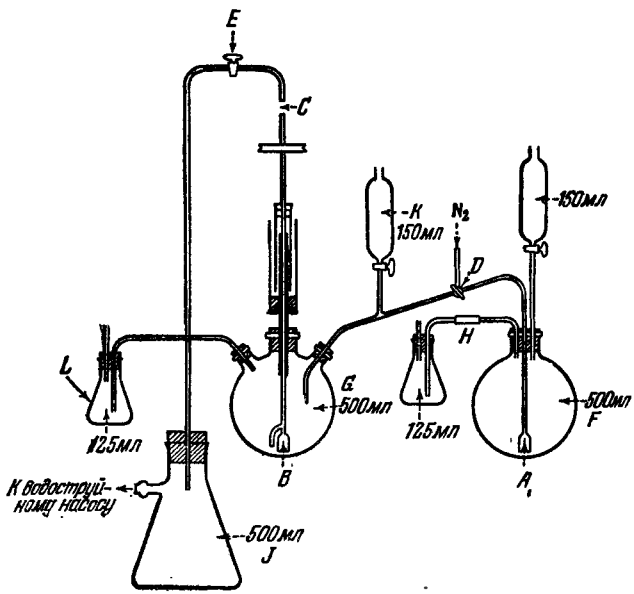


Рис. 23. Установка для приготовления ацетата хрома.

ватой. Комбинированную мешалку — фильтр (*B*) изготовляют из толстостенной трубки. К ней припаивают короткий кусок трубки диаметром 1 *см*, который набивают

стеклянной ватой для фильтрования *, и отросток из стеклянной палочки.

Склянку для отсасывания *J* соединяют с системой в точке *C* резиновой трубкой только во время фильтрования.

При перемешивании резиновую трубку отсоединяют от мешалки и закрывают короткой стеклянной палочкой.

До начала реакции реакционная колба должна быть заполнена азотом, который поступает в кран *D* и выходит через *L*. Азот полностью освобождают от кислорода пропусканием через колонки, наполненные пирогаллолом и аммиачным раствором хлористой меди. Простейший метод полного удаления воздуха из реакционной колбы заключается в том, что ее наполняют только что прокипяченной водой, которую затем вытесняют через *J* азотом.

В колбу *F* наливают раствор 30 *г* водного хлористого хрома в 35 *мл* воды и прибавляют 50 *г* цинка. К смеси прибавляют по каплям 70 *мл* концентрированной соляной кислоты, и трехвалентная соль хрома восстанавливается до светлоголубого хлористого хрома. Когда выделение водорода замедлится, поворачивают кран *D* и закрывают резиновую трубку *H*. Раствор под давлением водорода направится в колбу *G*.

Затем в реакционную колбу через воронку *K* наливают профильтрованный раствор 84 *г* уксуснокислого натрия в 100 *мл* воды, и смесь некоторое время перемешивают.

Жидкость отфильтровывают, и осадок промывают только что прокипяченной дестиллированной водой. Если уксуснокислую соль закиси хрома нужно извлечь из реакционной колбы, то ее предварительно нужно хорошо высушить, так как влажная соль окисляется на воздухе гораздо быстрее, чем сухая. Соль высушивают промыванием спиртом и эфиром, причем последние следы эфира удаляют в токе азота.

Выход — 17,5 *г*, или 91%, при расчете на вес взятого $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Время приготовления — один час, если не считать времени, необходимого для высушивания продукта.

---

* Можно взять фильтр из пористого стекла, но это очень замедляет фильтрование.

СВОЙСТВА

Закисный уксуснокислый хром представляет собой темнокрасный порошок, слегка растворимый в холодной воде и хорошо — в теплой. Он растворяется в большинстве кислот и реагирует с ними. Даже в сухом состоянии он поглощает кислород воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Erdman,* Lehrbuch der anorg. Chem., 2nd ed., 1900, p. 628.
2. *Peligot,* Ann. chim. phys., [3], **12**, 528 (1844).

46. ХЛОРИСТЫЙ ХРОМ

$$Cr(C_2H_3O_2)_2 + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow CrCl_2 \cdot 4H_2O + 2HC_2H_3O_2$$

Все сколько-нибудь удовлетворительные методы получения закисного хлористого хрома основаны или на электролитическом восстановлении растворов окисного хлористого хрома [1], или на превращении закисного уксуснокислого хрома в хлористый [2, 3].

Безводную соль можно получить действием газообразного хлористого водорода на нагретый хром [4, 5] или восстановлением безводного окисного хлорного хрома водородом [6]. Электролитическое восстановление протекает медленно и дает раствор закисного хлористого хрома.

Приготовление $CrCl_2$ сухим способом требует высоких температур, и готовить большие количества этим способом неудобно.

Для приготовления хлористого хрома пользуются тем же прибором, что и в предыдущем синтезе, с той лишь разницей, что трубка для ввода азота снабжена трехходовым краном (рис. 23). Кран дает возможность вводить в реакционную колбу или азот, или хлористый водород, или оба вместе. Перед началом реакции необходимо удалить *все следы воздуха* из генератора хлористого водорода и соединений установки.

Уксуснокислый хром готовят, как описано в синтезе 45; реакционную колбу охлаждают до 0° смесью льда с солью. Уксуснокислый хром растворяют при перемешивании в 60 *мл* предварительно охлажденной соляной кис-

лоты. Затем в течение одного часа в колбу пропускают ток хлористого водорода (см. синтез 52) вместе с азотом. Пока ток газа равномерен, вода (из предохранительной склянки) будет стекать обратно в реакционную колбу.

В охлажденной колбе осаждается синий $CrCl_2 \cdot 4H_2O$. Избыток жидкости отфильтровывают, осадок промывают 20 *мл* холодной концентрированной соляной кислоты. $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ можно высушить промыванием ацетоном, но последний сравнительно медленно испаряется.

$CrCl_2 \cdot 4H_2O$ быстро окисляется на воздухе, в закрытой же колбе он сравнительно устойчив.

Из 30 *г* $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ получается 17 *г* $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, что составляет 80% от теоретического. Выполнение синтеза требует 25 час.

СВОЙСТВА

$CrCl_2 \cdot 4H_2O$, приготовленный при низкой температуре, — светлоголубое кристаллическое вещество, растворимое в воде, но почти нерастворимое в холодной концентрированной соляной кислоте. При температуре выше 38° превращается в изомерную зеленую модификацию, которая теряет воду при 51°, давая тригидрат.

Хлористый хром поглощает кислород из воздуха даже будучи сухим, образуя зеленовато-черную хлорокись. При стоянии раствора хлористого хрома он окисляется водой с выделением водорода. Эта реакция идет быстрее в присутствии кислот [7] и оснований, а также платины [7] и палладия [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Traube, Goodson*, Ber., **49**, 1679 (1916).
2. *Knight, Rich*, J. Chem. Soc., **99**, 87 (1911).
3. *Recoura*, Ann. chim. phys., [6], **10**, 10 (1887).
4. *Koppel*, Z. anorg. Chem., **45**, 361 (1905).
5. *Ufer*, Ann., **112**, 302 (1859).
6. *Moberg*, J. prakt. Chem., [1] 29, 175 (1843).
7. *Asmanov*, Z. anorg. allgem. Chem., **160**, 209 (1927).
8. *Traube, Lange*, Ber., **58**, 2773 (1925).

47. КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВАЯ КИСЛОТА

$$12Na_2MoO_4 + Na_2SiO_3 + 26HCl \rightleftarrows \rightleftarrows H_4SiMo_{12}O_{40}xH_2O + 26NaCl + 11H_2O$$

Приготовление кремнемолибденовой кислоты основано на гидролитической реакции, аналогичной реакции получения кремневольфрамовой кислоты (см. синтез 48). Необходимо только внести некоторые изменения, чтобы предупредить восстановление молибденовой кислоты.

Свойства кремнемолибденовой кислоты подобны свойствам кремневольфрамовой кислоты. По отношению к индикаторам, имеющим pH 5—6, эта кислота ведет себя как четырехосновная. При титровании по фенолфталеину в холодном растворе она требует 8 эквивалентов и при 100° — 24 эквивалента щелочи. С третичными органическими основаниями она ведет себя как четырехосновная кислота.

Кислота, приготовленная по предлагаемой методике, имеет 6 молекул кристаллизационной воды. На основании данных рентгенографического изучения кремнемолибденовой кислоты, последняя имеет пятигидратную кубическую упаковку [1].

Концентрацию раствора кремнемолибденовой кислоты можно определить титрованием стандартным раствором щелочи или выпариванием с последующим осторожным прокаливанием.

МЕТОДИКА [2]

В 200 *мл* воды растворяют 50 *г* молибдата натрия, и раствор нагревают до 60° *. К этому раствору добавляют 20 *мл* концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,18). При энергичном перемешивании механической мешалкой к смеси добавляют раствор 5 *г* растворимого стекла (уд. вес 1,375) в 50 *мл* воды. После этого, продолжая перемешивание, из делительной воронки по каплям добавляют 60 *мл* концентрированной соляной кислоты. Небольшой осадок кремневой кислоты отфильтровывают через фильтр из стеклянной ваты и асбеста. Фильтрат охлаждают и экстрагируют небольшим избытком эфира.

* Эту методику трудно проводить с количеством вещества, большим, чем 1 *кг*, так как при этом возникают трудности при осаждении.

Эфир с раствором очень легко образуют эмульсию, поэтому смесь нужно встряхивать очень осторожно, лучше — вращательным движением. Если эмульсия образовалась, ее можно разрушить пропусканием тока воздуха.

Эфирный комплекс наполовину разбавляют водой, и эфир быстро испаряют продуванием воздуха. Если раствор стал зеленым, то желтую окраску можно восстановить добавлением небольшого количества азотной кислоты. Кристаллизация начинается немедленно.

Для очистки продукт растворяют в соляной кислоте (50 *мл* воды и 15 *мл* концентрированной соляной кислоты) и снова экстрагируют эфиром. Эфир удаляют как прежде и желтую жидкость концентрируют упариванием при 40°. Окончательную кристаллизацию проводят при комнатной температуре. Нужно быть осторожным и не допустить восстановления продукта реакции пылью из воздуха. Если продукт реакции частично восстановится, его вновь окисляют добавлением небольшого количества азотной кислоты.

Полученные таким способом кристаллы содержат около 29 молекул кристаллизационной воды. Бо́льшую часть этой воды можно удалить нагреванием кислоты при температуре 40° в течение 3—4 дней или высушиванием в эксикаторе. После этого вещество содержит уже 5—6 молекул воды.

АНАЛИЗ [2]

Кислоту высушивают до постоянного веса при 40°. Количество воды в этом частично дегидратированном продукте определяют прокаливанием навески при 460—480° в течение 15 мин. Не следует нагревать пробу выше 500°, так как при этой температуре трехокись молибдена улетучивается.

Трехокись молибдена из безводного вещества увлекается током сухого хлористого водорода. Остаток, представляющий собой загрязненный кремний, взвешивают и определяют кремний по потере веса после прокаливания с серной кислотой.

Количество трехокиси молибдена рассчитывают по разности.

Таблица 9

СОСТАВ ВОЗДУШНО-СУХИХ (ЧЕТЫРЕХДНЕВНЫХ) КРИСТАЛЛОВ

	Найдено, %		Вычислено для $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, %
H_2O	7,49	7,51	7,45
SiO_2	3,13	3,13	3,11
MoO_3	89,40	89,36	89,44
Отношение $SiO_2 : MoO_3$	1 : 11,93	1 : 11,92	1 : 12

Титрование кислоты по метиловому оранжевому дает эквивалентный вес, равный 485.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Illingsworth, Keggin,* J. Chem. Soc., 575 (1935).
2. *Haney,* Thesis, Univ. of North Dakota, 1933; *Mellor,* A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, N. Y., Vol. 6, p. 890.

48. КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА

$$12Na_2WO_4 + Na_2SiO_3 + 26HCl \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O + 26NaCl + 11H_2O$$

Кремневольфрамовая кислота была приготовлена гидролизом смеси вольфрамата натрия и силиката натрия. Эта реакция идет до конца только в присутствии кислоты. Серная, уксусная и азотная кислоты [1, 2, 3] не дают вполне удовлетворительных результатов. Серная кислота не способна улетучиваться и может вызвать разложение кремневольфрамовой кислоты. Кроме того, она имеет тенденцию осаждать вольфрамовую кислоту. Уксусная кислота действует на кремневольфрамовую кислоту как восстановитель, а азотная кислота дает нежелательное увеличение плотности раствора.

В данной методике используют соляную кислоту, так как ее можно легко удалить нагреванием из частично дегидратированных кристаллов кремневольфрамовой кислоты.

При титровании кремневольфрамовой кислоты по метиловому оранжевому или хлорфеноловому красному конец титрования достигается после прибавления четырех эквивалентов щелочи. Для хлорфенолового красного наблюдается более резкая точка перехода, так как этот индикатор не образует с кислотой осадка [4]. При титровании кислоты по фенолфталеину точка перехода непостоянна. При титровании в теплом растворе конечная точка достигается, когда добавлено 24 эквивалента щелочи. В результате титрования получаются вольфрамат натрия и кремневая кислота.

Соли кремневольфрамовой кислоты, образованные третичными органическими основаниями, представляют собой соединения, полученные нейтрализацией 4 атомов водорода кислоты.

Вследствие этого одни авторы полагают, что кислоту нужно считать четырехосновной, тогда как другие считают, что она восьмиосновная [5]. Вероятно, правильнее считать четырехзамещенную соль нормальной солью, а восьмизамещенную — основной.

Современные данные рентгеновского анализа говорят о том, что кристаллическая кислота содержит 5 молекул кристаллизационной воды [6], а в более ранних исследованиях приводятся значения от 4 до 31 молекулы. Концентрацию раствора можно определить титрованием или выпариванием с последующим прокаливанием до ангидрида.

МЕТОДИКА

В 2 *л* воды растворяют 1 *кг* гидратированного вольфрамата натрия. К этому раствору добавляют 75 *г* раствора жидкого стекла (уд. вес 1,375). Смесь быстро перемешивают механической мешалкой и нагревают до кипения; одновременно из капельной воронки по каплям добавляют 600 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,18). Эта операция занимает около 90 мин. Небольшой осадок кремне-

вой кислоты отфильтровывают, и смесь охлаждают. После добавления еще 400 *мл* концентрированной соляной кислоты раствор снова охлаждают, встряхивают с небольшим избытком эфира * и сливают нижний маслянистый слой эфирного комплекса. Комплекс растворяют в 1 *л* 3 н. соляной кислоты и снова экстрагируют небольшим избытком эфира, предварительно промытого разбавленным раствором едкого натра [4]. Эфирный комплекс выливают в склянку для отсасывания, и эфир быстро удаляют просасыванием воздуха через смесь при нагревании склянки на водяной бане. Это продолжают до тех пор, пока на поверхности жидкости около стенок склянки не покажутся кристаллы. Затем раствор отставляют для медленной кристаллизации или выпаривают досуха. Комплекс снова растворяют в воде и снова сушат. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не исчезнет запах соляной кислоты. Достаточно сухую кислоту измельчают в ступке и высушивают до постоянного веса при 70°.

Молекула кислоты содержит около семи молекул кристаллизационной воды. Кислота очень устойчива и не расплывается на воздухе.

АНАЛИЗ [7]

Процент воды определяют прокаливанием пробы при 500° до постоянного веса.

Таблица 10

	Найдено, %		Вычислено для $H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 7H_2O$, %
H_2O	5,49	5,55	5,39
SiO_2	2,04	2,05	2,00
WO_3	92,46	92,87	92,61
Отношение $SiO_2 : WO_3$ . . .		1 : 11,76	1 : 16

* Можно использовать этилацетат, но он испаряется значительно медленнее эфира.

Отделение кремния и окиси вольфрама в кремневольфрамовой кислоте производят по методу Перилона [8], основанному на летучести окиси вольфрама в токе газообразного хлористого водорода. Оставшийся кремний удаляют при помощи фтористоводородной и серной кислот. Так как WO_3 нелегко собрать, то вес его определяют по разности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Marignac*, Ann. chim. phys., [3], **69**, 5 (1863).
2. Вырубов, Bull. soc. franc. minéral., **19**, 219 (1896).
3. *Copaux*, Bull. soc. chim., [4], **3**, 101 (1908).
4. *Scroggie*, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1057 (1929).
5. *Pauling*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2868 (1929).
6. *Illingsworth, Keggin*, J. Chem. Soc., **1935**, 575.
7. *North*, Beal, J. Am. Pharm. Assoc., **13**, 889 (1924).
8. Тредвелл-Голл, Аналитическая химия, т. II, ГХТИ, 1937.

49. ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА

$$12Na_2WO_4 + Na_2HPO_4 + 26HCl + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H_7P(W_2O_7)_6 \cdot xH_2O + 26NaCl$$

Из многих фосфорновольфрамовых кислот наиболее распространенными и важными являются так называемые 12-фосфорновольфрамовые кислоты. Согласно теории Розенгейма — Миолати эти кислоты являются семиосновными; этими же авторами была описана гептагуанидиновая соль [1]. Паулинг предложил другую формулу [2]. Вода, содержащаяся в кислоте в большом количестве, является, очевидно, частично конституционной и частично кристаллизационной*.

Фосфорновольфрамовая кислота находит применение при осаждении протеинов, алкалоидов и некоторых аминокислот. Растворимость фосфовольфрамата натрия, по сравнению с относительной нерастворимостью солей калия и аммония, открыла возможность использования этой соли в качественном анализе неорганических веществ.

* О строении кристаллогидратов фосфорновольфрамовой (и фосфорномолибденовой) кислоты см. *А. В. Раковский* и *Е. А. Никитина*, ЖОХ, **2**, 681 (1932). (*Прим. ред.*)

МЕТОДИКА

Фосфорновольфрамовую кислоту легко получить по методу Розенгейма и Янике [3]. В 1,5 *л* кипящей воды растворяют 1 *кг* вольфрамата натрия ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) и 160 *г* кислого фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$). По каплям при постоянном перемешивании добавляют 800 *мл* концентрированной соляной кислоты. После прибавления ~ 400 *мл* кислоты начинает отделяться фосфорновольфрамовая кислота. По охлаждении к смеси добавляют эфир (свободный от восстанавливающих примесей) до тех пор, пока после встряхивания не будут образовываться три слоя. На это требуется около 600 *мл* эфира. Для растворения хлорида натрия можно добавить еще воды. Кислотно-эфирный комплекс (нижний слой) промывают несколько раз водой, к которой добавляют такое количество эфира, чтобы образовался третий слой. Комплекс концентрируют до кристаллизации продуванием через него воздуха, свободного от пыли *. После фильтрования кристаллам дают постоять на воздухе (не допускать попадания пыли), пока не исчезнет запах эфира. Выход — около 80% при расчете на вольфрамат натрия.

СВОЙСТВА

Фосфорновольфрамовая кислота кристаллизуется из воды (в которой она очень хорошо растворима) в виде тяжелых белых октаэдров. Водный раствор неустойчив по отношению к свету и медленно окрашивается (в результате восстановления) в синий цвет. Восстановившееся соединение легко окисляется в фосфорновольфрамовую кислоту нагреванием с хлорной водой. Несмотря на большую растворимость в воде, фосфорновольфрамовую кислоту можно полностью экстрагировать из водного раствора эфиром, с которым она образует жидкое комплекс-

* Выпаривание нагреванием вызывает восстановление фосфорновольфрамовой кислоты. Всю пыль и органические восстанавливающие пары из воздуха нужно удалить, так как иначе произойдет восстановление до синего соединения.

ное соединение, нерастворимое ни в воде, ни в эфире. Поэтому при экстрагировании водного раствора избытком эфира образуется три жидких слоя. Фосфорновольфрамовая кислота обладает также хорошей растворимостью в низших спиртах и сложных эфирах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosenheim, Jaenicke,* Zeit. anorg. allgem. Chem, **101**, 225 (1917).
2. *Pauling,* J. Am. Chem. Soc., **51**, 2868 (1929).
3. *Rosenheim, Jaenicke,* Zeit. anorg. allgem. Chem., **101**, 251 (1917).

Глава VII

50. БЕЗВОДНЫЙ ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

$$KHF_2 \longrightarrow KF + HF$$

Чистый фтористый водород можно приготовить в лаборатории нагреванием бифторида натрия или калия. Бифторид калия может быть приготовлен совершенно сухим с помощью электролиза. Натриевая же соль при атмосферном давлении, прежде чем расплавиться, выделяет фтористый водород. Очевидно, что соль, высушенная при обыкновенных условиях, не будет совершенно сухой. Последние следы воды удаляются только вместе с фтористым водородом после нагревания соли выше 500° [1].

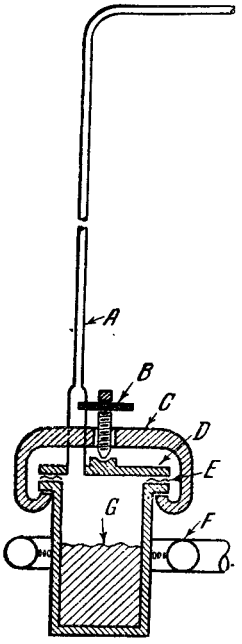


Рис. 24. Установка для получения безводного фтористого водорода.

Описан метод дегидратации соли электролизом [2]. При этом процессе полностью удаляется вода, а также хлориды и фторосиликаты. Фтористый водород, приготовленный из фтористого кальция и серной кислоты, содержит примесь воды и сернистых соединений.

МЕТОДИКА

Перегонный аппарат для приготовления фтористого водорода показан на рис. 24.

Сосуд сделан из меди, никеля или монельметалла *. Медная

* Монельметалл — сплав состава: 68% Ni, 28% Cu, 2,5% Fe, 1,5% Mn; обладает большой устойчивостью по отношению к различным химическим воздействиям. *(Прим. ред.)*

выходная трубка *A* припаяна серебром или бронзой к крышке *D*. Диаметр трубки у выхода (в крышке *D*) должен быть 1—2 *см*. На расстоянии 10—20 *см* над крышкой трубка сужена в диаметре до 5 *мм* и снабжена камерой, наполненной тонкой медной проволокой для удаления брызг соли. Камеру можно не ставить, если длина выходной трубки достигает 2 *м* и более. Железная скоба *C* прижимает крышку перегонного аппарата к корпусу винтом *D*. Между крышкой и корпусом аппарата проложена рифленая медная прокладка *E*, служащая изолирующим слоем. Перегонный аппарат наполняют приблизительно до половины безводным бифторидом калия, приготовленным по методике, данной в синтезе 51 (А). После этого фтористый калий расплавляют. Температуру поддерживают около 220° пламенем газовой горелки; измерение температуры производится термометром, находящимся в медном футляре.

Графитовый стержень, погруженный в жидкость, служит положительным электродом, а корпус перегонного аппарата — отрицательным. Расплав подвергают электролизу током силой в 5 *а*. Электролиз продолжают до выделения фтора (около одного часа), затем крышку плотно закрывают. (Предварительно ее чистят и сушат, а трубку наполняют сухим воздухом.) Потом аппарат сильно нагревают на кольцевой горелке *F*. Для быстрого выделения газа необходима температура 500—600°. Во время перегонки аппарат не следует нагревать снизу, так как продукт склонен к образованию пены и может засорить выходную трубку.

Если нужен жидкий продукт, то у конца выходной трубки помещают охладительную рубашку или конденсируют фтористый водород прямо в том приборе, где намереваются его использовать. Приемник для фтористого водорода должен быть плотно соединен с трубкой.

СВОЙСТВА

Приготовленный таким способом фтористый водород очень чист. Его свойства описаны Саймонсом [3]. Температура замерзания [2] —83°; т. кип. 19,5°; плотность [4]

при 0° 4 *г/см*^{3}; поверхностное натяжение [4] 10,2 *дин/см* при 0°; теплота испарения [5] — около 95 *кал/г* при температуре кипения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fredenhagen, Cadenbach,* Z. anorg. allgem. Chem., **178,** 289 (1929).
2. *Simons,* J. Am. Chem. Soc., **46,** 2179 (1924).
3. *Simons,* Chem. Rev., **8,** 213 (1931).
4. *Simons, Bouknight,* J. Am. Chem. Soc., **54,** 129 (1932).
5. *Simons, Bouknight,* J. Am. Chem. Soc., **55,** 1458 (1933).

51. ФТОР

Для получения фтора успешно применялись электрохимические методы, в которых использовалась система фтористый водород — фторид калия. Менялись лишь формы электролитических ячеек и температуры. На основании изучения точек замерзания и давлений паров системы фтористый водород — фторид калия Кеди [1] показал, что существуют три области, в которых целесообразно получать фтор электролизом. В каждой из этих областей система является жидкой, а давление пара фтористого водорода ниже атмосферного давления.

При низкой температуре электролит состоит главным образом из безводного фтористого водорода, который становится проводником благодаря растворенному в нем фториду калия. Муассан [2] впервые приготовил фтор электролизом такого раствора с платиновыми электродами при низких температурах. Около 70° система имела приблизительный состав $KF \cdot 3HF$. Описан электролиз этого сплава с применением никелевых электродов [3].

Высокотемпературная область начинается около 220°, где состав приблизительно соответствует формуле $KF \cdot HF$ [4]. Как сама методика, так и схема прибора были впоследствии усовершенствованы [5].

Низкотемпературный метод требует безводного фтористого водорода, с которым трудно и опасно обращаться. В присутствии фтора он является чрезвычайно сильно корродирующим веществом и реагирует с большинством металлов.

Муассан подробно изучал коррозию платиновых электродов. Электроды из графита разрушаются, повидимому, вследствие того, что жидкость увлажняет их. Еще одно неудобство этого метода заключается в необходимости поддерживать низкую температуру.

Ячейка со среднетемпературным режимом имеет преимущество в том случае, когда требуется непрерывность процесса, имеется в распоряжении безводный фтористый водород и требуется фтор, свободный от следов фторидов углерода. Работа должна производиться опытными и компетентными работниками. Преимущество ее заключается также в том, что работа ведется при умеренной температуре и регенерация электролита не требует удаления больших количеств воды.

Для обычных лабораторных целей лучшей является высокотемпературная ячейка. Она не так дорога и не требует применения безводного фтористого водорода для приготовления или регенерации электролита. Так как свежий электролит не так быстро поглощает воду, то ячейку можно оставлять на несколько дней в атмосфере обычного лабораторного воздуха.

Применение такой ячейки сопряжено лишь с незначительной опасностью и требует меньшего количества дополнительных деталей в приборе. Получающийся при этом методе фтор загрязнен небольшим количеством фторидов углерода в результате реакции с графитовым анодом.

Ниже дается методика приготовления фтора как при высокой температуре (А), так и при умеренной (Б).

Фтор опасен в употреблении, поэтому каждому, кто предполагает работать с этим газом, рекомендуется познакомиться со статьей Лебо [6], где дан исчерпывающий обзор литературы по фтору до 1927 г.

А. Получение фтора высокотемпературным методом

ПРИБОР

Схема удобного в обращении прибора для получения фтора дана на рис. 25. На одну зарядку требуется около 2 *кг* электролита, ячейка работает на этом количестве в течение 25—50 час. при силе тока 10 *а*.

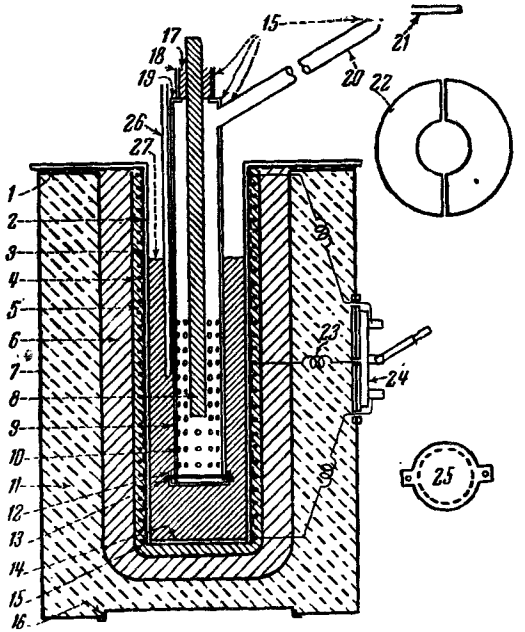


Рис. 25. Установка для получения фтора при высоких температурах.

1 — медная пластинка толщиной 0,35 *см*, размер которой достаточен для того, чтобы перекрыть печь. Она хорошо припаяна серебром к резервуару. Эта пластинка соединена с отрицательным полюсом источника постоянного тока при помощи клемм; *2* — резервуар, сделанный из медной трубки, длиной 30 *см*, диаметром 7,5 *см* и толщиной стенки 0,35 *см*; *3* — асбестовая прокладка; *4* — нихромовая проволока нагревателя длиной 1,5 *м*, № 18; *5* — алундовое цементное покрытие толщиной около 0,5 *см*; *6* — покрытие из обожженной глины и песка толщиной около 2,5 *см*. Это покрытие придает прочность и нужную устойчивость нагревательной системе; *7* — сосуд из листового металла, обычно применяющийся для хранения реактивов; *8* — электрод — графитовый стержень длиной 30 *см* и диаметром 1,25 *см*, сделанный из специальной смеси с минимальным количеством силикатной замазки. Верх этого электрода соединен с положительным полюсом источника постоянного тока; *9* — диафрагма, сделанная из медной трубки длиной 30 *см*, диаметром 4,5 *см* и толщиной стенки 0,15 *см*. *10* — отверстия, диаметром 0,3 *см*, просверленные в диафрагме; *11* — огнеупорная прокладка из магнезии или асбеста; *12* — дно диафрагмы толщиной 0,15 *см*, сделанное из медного листа; *13* — медная проволока для соединения дна с диафрагмой; *14* — дно резервуара, сделанное из медного листа, толщиной 0,3 *см*; *15* — контакты, припаянные серебром; *16* — крышка металлического сосуда; *17* — замазка из портландского цемента; *18* — затворная трубка, сделанная из медной трубки длиной 3 *см*, диаметром 2,5 *см* и толщиной стенки 0,15 *см*. Диафрагму удобно поддерживать клеммой этой трубки; *19* — медный диск, имеющий в центре отверстие диаметром 19 *см*; *20* — трубка для выхода фтора диаметром 1,25 *см* и длиной 30 *см*; *21* — медная трубка диаметром 0,6 *см*; *22* — крышка ячейки, которая надевается, когда ячейка не работает. Сделана из медной пластинки толщиной 0,15 *см* и состоит из двух частей. Центральное отверстие достаточно велико для того, чтобы прошла диафрагма; *23* — центральный провод нагревателя; *24* — двойной переключатель для присоединения двух половин нагревателя параллельно или последовательно. Последовательное соединение нужно для обычной работы ячейки, параллельное — для быстрого повышения температуры. Переключатель укрепляется на двух металлических досках, находящихся по обе стороны металлической коробки; *25* — деталь-устройства дна диафрагмы; *26* — футляр для термометра. Представляет собой медную трубку с запаянным дном. Удобно прикреплять его к диафрагме не наглухо медной проволокой или, лучше, металлическим кольцом. Вместо ртутного термометра лучше взять термопару. Если последней не имеется, то термометр нужно покрыть пленкой тяжелого масла; *27* — электролит.

Ниже перечислены детали, облегчающие обращение с электролитической ячейкой.

1. Медная пластинка над нагревательным элементом защищает последний от электролита. Во избежание загрязнения электролита не допускается контакт с материалами, содержащими кремний.

2. Открытая анодная сторона ячейки обеспечивает свободное выделение водорода и позволяет легко наблюдать за электролитом. Это уменьшает опасность взрывов в том случае, если прекращается ток фтора в приемник из-за образования пробки, что допускает выход его через анодную камеру и исключает возможность образования пробок в системе, по которой удаляется водород.

3. Большой размер выводной трубки для фтора и ее наклон устраняют возможность засорения ее затвердевающим электролитом. Для удаления электролита, попавшего в виде брызг в трубку, ее время от времени нагревают пламенем газовой горелки.

4. Замазка из портландского цемента является наиболее простой и подходящей изолирующей замазкой для катода. Вскоре после начала работы ячейки замазка затвердевает в массу, похожую на фарфор, и плотно прилипает к графитовому электроду и медной затворной трубке. Конструкция верха диафрагмы, как показано на схеме, позволяет быстро и надежно поставить изолирующую замазку. Небольшую тонкую бумажную прокладку разрезают по форме катода и затворной трубки и помещают на дно последней.

Электрод хорошо укрепляют и центрируют в цементе, замешанном с водой в виде густой пасты. Бумажная прокладка предохраняет попадание цемента в катодную камеру; во время работы ячейки фтор удаляет бумагу. Нужно, чтобы электрод был укреплен до того, когда цемент начнет твердеть.

Чтобы переместить электрод, его можно выломать из замазки. Отверстие слегка расширяют шлифовкой, и новый электрод, покрытый свежим влажным цементом, опускают на его место.

5. Дно диафрагмы присоединяется к диафрагме по типу штыка. Его можно отъединять от диафрагмы, но не во время работы.

ЭЛЕКТРОЛИТ

Дешевле приготовить электролит из фторида калия и водного фтористого водорода, чем из бифторида калия. Нужно брать чистые реактивы, так как технические препараты содержат примеси, которые вызывают чрезмерную поляризацию камеры. К соли, находящейся в большом медном сосуде, прибавляют небольшой избыток кислоты, температуру медленно поднимают до кипения, и испаряют бóльшую часть воды. Если температуру поднимать очень медленно, то соль перейдет в раствор без заметной потери фтористого водорода. После того как бóльшая часть воды испарится, температуру начинают быстро поднимать.

В жидкость помещают пучок графитовых электродов, связанных так, чтобы между ними имелось пространство. Через расплав пропускают ток силой в 5—10 *а*. Анодом служат графитовые стержни, а катодом — медный сосуд. Когда температура достигнет 210° и на аноде начнет образовываться фтор, электролит готов для переливания в камеру. Фтор можно обнаружить по его запаху и потрескиванию, получающемуся при соединении его с водородом, а также по его способности воспламенять светильный газ. Для регенерации электролита применяется методика, описанная выше.

РАБОТА ЯЧЕЙКИ

Нормальный вольтаж ячейки во время ее работы или при удалении воды во время приготовления электролита равен 10—20 *в*. Если ячейка поляризуется, то вольтаж повышают до 50 *в* и более, соответственно понижая при этом силу тока. В этот момент на графитовых электродах появляется светящийся разряд. Такую поляризацию нужно прервать, так как она разрушает электрод. Это делается немедленной переменой направления тока. Тенденцию к поляризации снижают, уменьшая плотность тока. Поляризация зависит от количества примесей в электролите. Если были взяты чистые реактивы и точно выполнялась описанная выше методика, то поляризация длится очень недолго (не более одного часа). Регенерированный электролит лучше, чем свежеприготовленный,

так как все примеси удаляются во время его приготовления и работы. Приготовление и предварительный электролиз электролита вне ячейки предохраняют электрод от коррозии, вызываемой поляризацией.

Как только фтористый водород будет удален из электролита, на дно ячейки осаждается фторид калия, и содержимое ячейки становится вязким. Для того чтобы поддерживать массу в расплавленном состоянии, необходимо поднять температуру. При повышении температуры до 280—300° происходит излишняя потеря фтористого водорода, и электролит нужно регенерировать. Его вычерпывают из ячейки в холодную медную чашку и, когда он затвердеет, разбивают на небольшие кусочки.

Медь является наиболее дешевым и удобным материалом для изготовления такой ячейки. Ячейки изготавливались и из других металлов (магний, никель и монельметалл). Коррозия сосуда и диафрагмы и образование некоторого количества фторидов меди в электролите не мешают работе. Однако после ряда регенераций электролита накапливается слишком много фторидов меди. В этом случае отработанный электролит нужно удалить и залить через медную сетку расплавленный свежеприготовленный электролит.

ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ЯЧЕЙКИ

Как было найдено, выходы фтора составляют около 80%, с отклонениями $\pm 5\%$, зависящими от свежести электролита, его состояния и т. д. Не наблюдалось никаких заметных изменений выхода в зависимости от изменения силы тока (если падение силы тока не превышает 10 *а*). Выходы определяли введением фтора в ток водорода, поглощением образовавшегося фтористого водорода фторидом натрия и последующим взвешиванием. Из фтора необходимо предварительно удалить фтористый водород.

Электрический разряд в месте соединения потоков фтора и водорода обеспечивал спокойное течение реакции.

Следующая таблица дает примеры отдельных подсчетов производительности ячейки.

Таблица 11

Температура ячейки, °С	267	280	278	268	260	259	267
Сила тока, *а* . . .	9,85	14,2	11,4	7,2	2,4	5,05	8,65
Напряжение, *в* . .	14	16	16	16	13	15,5	17
Выходы	85	73	76	80	78	77	80

Б. Получение фтора при умеренных температурах

$$2HF \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2 + F_2$$

Приведенная ниже методика позволяет получать при 75° фтор, свободный от обычных примесей фторидов углерода и кремния.

Этот метод напоминает метод Лебо и Дамиенса [3, 6] и отличается от него только в деталях (применение продажной безводной фтористоводородной кислоты и достижение более высокого предела концентрации, равного 43,4%).

МЕТОДИКА

Электролит, о котором более подробно будет сказано ниже, помещают в цилиндрический сосуд, служащий ячейкой (рис. 26). Этот сосуд, сделанный из листового монельметалла толщиной 0,3 *см*, имеет глубину 35 *см* и внутренний диаметр 10 *см*. Монельметалл можно заменить другим материалом, лучше всего сталью. Внутри сосуда имеется диафрагма, в которой собирается фтор; эта диафрагма поддерживается изнутри медной крышкой. Диафрагма изготовляется из медной трубки диаметром 5 *см*; она изолирована от крышки портландским цементом и вблизи основания имеет три отверстия общей площадью около 13,5 $см^2$.

Отрезок трубки диаметром 0,6 *см*, проходящий через прокладку, служит одновременно для связи с анодом и для выхода фтора. Электродом служит кусочек листа никеля толщиной 0,008 *см* и площадью 75 $см^2$, сверну-

тый в цилиндр. Он прикреплен винтами к центру медного диска, который является дном диафрагмы и плотно прикреплен к ней. Фтор в таком приборе выделяется на никеле, а не на меди. К крышке камеры прикрепляют медную трубку, служащую футляром для термометра.

Электролит делают из безводной фтористоводородной кислоты и технического бифторида калия. Применение чистой сухой соли имеет только незначительное преимущество, так как вода и нежелательные примеси быстро удаляются электролизом. После расплавления в камере 2 *кг* бифторида калия через раствор пропускают постоянный ток силой 12—16 *а* до тех пор, пока не начнет выделяться фтор. В качестве анода используют графитовый стержень длиной 2,5 *см*.

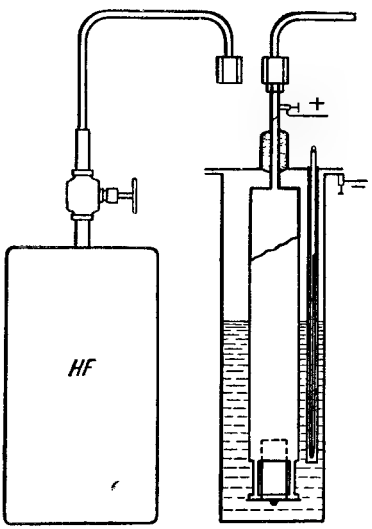


Рис. 26. Ячейка для получения фтора при умеренных температурах.

Процесс длится не более 3 час. В течение этого времени температуру жидкости поддерживают ниже 250°. Появление искр на электроде прекращают кратковременным прерыванием электрической цепи.

После этого добавляют фтористый водород к расплавленной соли. Для этого фтористый водород перегоняют с умеренной скоростью из цилиндра в расплав бифторида калия до тех пор, пока жидкость не будет содержать около 43,4% фтористого водорода.

Поглощение фтористого водорода происходит со значительным выделением тепла, поэтому если не регулировать скорость его добавления, поддерживая температуру раствора, близкую к температуре плавления, то можно потерять большую часть кислоты. Когда прибавлено

достаточное количество фтористого водорода для повышения его молярной доли до 0,66, температуру понижают приблизительно до 72°.

При применении диафрагмы катодом служит металлический сосуд из монельметалла. Если фторид калия был хорошо очищен, фтор начинает выделяться на никелевом электроде сразу же после включения тока. Ток берут от сети постоянного тока с напряжением 110 *в* и для регулирования силы тока включают в цепь ламповый реостат с одной лампой в 500 *вт* и двумя в 1000 *вт*.

Температуру электролита можно поднять до 150°, но это нежелательно, так как при испарении теряется значительное количество фтористого водорода и никелевый электрод корродирует быстрее. Наиболее приемлемой является температура 73—75°. Если не принять соответствующих мер, то при силе тока больше 8 *а* происходит слишком сильное разогревание ячейки. Для охлаждения применяют ток воздуха от электрического вентилятора, направленный на нижнюю часть металлического сосуда.

Чтобы свести до минимума число и силу взрывов, происходящих иногда в газовой камере над катодом, крышку сосуда нужно сделать так, чтобы она была прикреплена очень неплотно. Если оставить зазор 0,3 *см*, то сколько-нибудь серьезных взрывов не происходит; когда ячейка находится в нерабочем состоянии, этот зазор должен быть закрыт.

Если электролит в ячейке затвердеет, то его необходимо перед работой снова расплавить. При этом, прежде чем нагревать дно, нужно расплавить верхнюю часть твердого электролита. Если не принять этой предосторожности, то прибор может треснуть. Для нагревания ячейки можно приспособить круговую газовую горелку, у которой пламя направлено внутрь круга.

Во время электролиза, пока применяется небольшой ток, не требуется никакого нагревания.

Наблюдалось, что после того как генератор работал в течение нескольких часов, электролит расплавлялся неполностью, хотя температура поднималась до 75° и выше. Твердая часть состоит из бифторида калия; его присутствие указывает на то, что фтористый водород нужно

снова пропускать в раствор, пока содержание HF в растворе не достигнет ~ 43,4%. Диафрагма служит хорошим барботером.

При токе силой 12 *а* этот прибор дает выходы 60—84% (в среднем около 72%). Потери являются следствием коррозии никеля и, вероятно, потерь фтора, поднимающегося в катодной камере выше, чем в диафрагме. Улучшение конструкции отверстий диафрагмы может увеличить эффективность процесса. Объем полученного газа можно измерить, собирая его в сосуд известной емкости, к которому присоединен манометр для определения давления.

Фтор, приготовленный таким способом, относительно чист. Найдено, что после того как пары фтористого водорода поглощены фторидом натрия, проба газа в стеклянном пузырьке поглощается ртутью на 98%.

Фтористый водород можно отделить от фтора поглощением сухим фторидом калия, фторидом натрия или пропусканием газа через ловушку, охлаждаемую жидким кислородом. Вероятно, последний метод наиболее эффективен. Если используется одна из солей, то нужно, чтобы она была чистой и сухой. Влага вводит во фтор кислород, а хлориды приводят к загрязнению фтора хлором.

Сосуд, в котором фтор хранится при комнатной температуре, может быть сделан из металлов — платины, меди, никеля, магния, стали, латуни, монельметалла или мельхиора. Большинство из них покрывается пленкой фторида, которая предохраняет металл от дальнейшей коррозии. Если же металл соприкасается не только со фтором, но также и с жидкостью, такой, как вода или фтористый водород, коррозия уже может причинять вред. Платина в таких условиях не корродируется.

Если имеют дело только с газообразным фтором, то можно с успехом применять латунные вентили, но и их прокладка в конце концов разрушается. При сборке прибора лучше всего пользоваться сваркой, медным или серебряным припоем. Припой из свинца или олова быстро разрушается.

Подобной установкой можно пользоваться для производственных целей в течении 18 месяцев.

Однако никогда ячейка не работала более нескольких часов без перерыва. Единственным ремонтом, который производили довольно регулярно, была замена никелевого анода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cady*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1431 (1934).
2. *Moissan*, Compt. rend., **102**, 1543, 1886; **103**, 202, 256 (1886).
3. *Lebeau, Damiens*, Compt. rend., **181**, 917 (1925).
4. *Argo, Mathers, Humiston, Anderson*, Trans. Am. Electrochem. Soc., **35**, 335 (1919); J. Phys. Chem., **23**, 348 (1919).
5. *Simons*, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2175 (1924).
6. *Lebeau*, Bull. soc. encour. ind. nat., **139**, 15 (1927).

52. ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД

$$HCl(\text{водн.}) + H_2SO_4 \longrightarrow HCl + H_2SO_4(\text{водн.})$$

Газообразный хлористый водород обычно готовят в лаборатории действием концентрированной серной кислоты на хлорид натрия или концентрированную соляную кислоту. Приводимая ниже методика является весьма удобной [1].

МЕТОДИКА

Прибор для получения хлористого водорода показан на рис. 27 и 28. К концу небольшой капельной воронки *A* припаян капилляр длиной 40 *см*, опущенный в делительную воронку емкостью 1 *л*. Капилляр заполняется кислотой и создает гидростатическое давление, необходимое для подачи соляной кислоты в серную. Капилляр обеспечивает также легкое регулирование и равномерный ток газа.

Для получения газообразного хлористого водорода нужно в большую делительную воронку налить соответствующее количество (например, 200 *мл*) концентрированной серной кислоты, поднять маленькую воронку на такую высоту, чтобы капилляр оказался непосредственно над поверхностью серной кислоты, заполнить капилляр соляной кислотой, опустить его в серную кислоту и отрегулировать ток газа подачей соляной кислоты. Прибор даже при сильном токе газа совершенно не нагревается.

Кроме того, почти нет опасности разбрызгивания серной кислоты. После того как прибавлен объем соляной кислоты, равный объему серной (100 *мл* соляной кислоты дают 32,7 *г* HCl), процесс нужно остановить, вылить разбавленную серную кислоту и прибор перезарядить. Если прибавить бóльший объем соляной кислоты, выход газа получается ниже, и HCl продолжает некоторое время выделяться после того, как вся соляная кислота прибавлена.

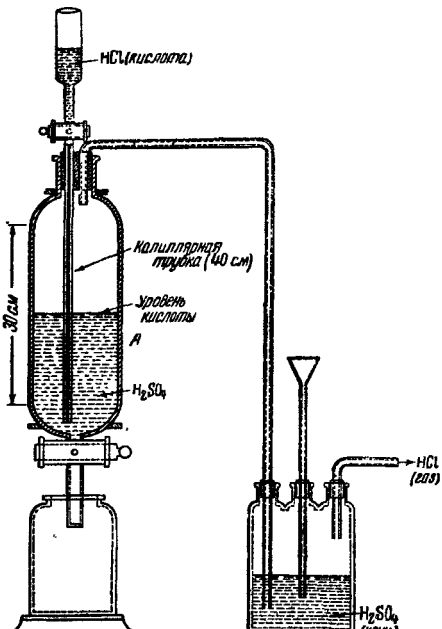


Рис. 27. Цилиндрическая делительная воронка, прибор для получения хлористого водорода.

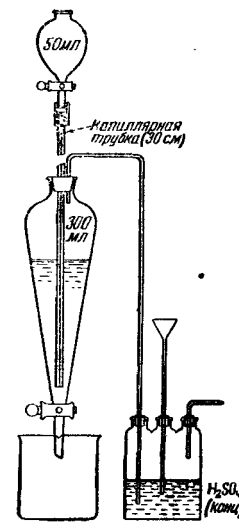


Рис. 28. Коническая делительная воронка, прибор для получения хлористого водорода.

Хлористый водород разрушает резину, поэтому в случае точной работы необходимо резиновую пробку заменить стеклянным шлифом. Использованную серную кислоту, не содержащую большого количества хлористого водорода, можно применять в лаборатории для других целей. Выход HCl — 80%.

СВОЙСТВА

Чистый хлористый водород — бесцветный газ. Застывает в белое кристаллическое вещество, плавящееся при —111° с образованием бесцветной жидкости с т. кип. —85°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sweeney*, J. Am. Chem. Soc., **39**, 2186 (1917).

53. БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД

Выбор метода приготовления бромистого водорода зависит в основном от количества HBr, которое желают получить. Любой метод приготовления бромистого водорода можно приспособить для получения раствора бромистоводородной кислоты. С другой стороны, совершенно непрактично получать безводный газ из его водного раствора.

Газообразный бромистый водород. Бромистый водород нельзя готовить методами, обычно применяющимися для приготовления хлористого водорода (т. е. действием концентрированной серной кислоты на галогениды металлов), так как образующийся бромистый водород в значительной степени окисляется серной кислотой с выделением брома и сернистого ангидрида. Однако при определенных условиях (методика В) эту реакцию можно использовать для получения постоянно кипящей бромистоводородной кислоты. Можно избежать окисления бромистого водорода, заменив серную кислоту фосфорной; в этом случае реакция идет медленно и требуется подогревание. Продукт почти всегда содержит значительные количества водяных паров.

Обычный метод получения газообразного бромистого водорода основан на действии брома на смесь красного фосфора с водой [1—3]. Реакция протекает бурно и может привести к взрыву. Бромистый водород освобождают от свободного брома пропусканием его над влажным красным фосфором. Ровный ток газа установить трудно. Бромистый водород содержит влагу и обычно бывает загрязнен небольшим количеством различных соединений мышьяка (примесь к фосфору).

Рядом исследователей были предложены методы получения бромистого водорода, основанные на выделении

его при бромировании некоторых органических соединений. Однако многие органические соединения являются легко летучими и, следовательно, ведут к загрязнению продукта парами органического вещества. В методике А применяется тетрагидронафталин [4] * из-за его низкой летучести (т. кип. 207°), давление паров 0,3 *мм* при 15°) и нелетучести его бромпроизводных. Он реагирует с бромом спокойно. Реакция протекает не слишком бурно в начальный момент и не слишком медленно в конце. Подогревания не требуется, и его лучше избегать, так как оно увеличивает испарение органических веществ. Бромистый водород получается чистым и сухим.

Недостатком метода является то, что 50% брома теряется вследствие взаимодействия с органической молекулой. Когда требуются большие количества бромистого водорода, для получения бромистоводородной кислоты рекомендуется применять метод прямого соединения водорода с бромом в присутствии подходящего катализатора (методика В) [1, 5, 6].

Бромистоводородная кислота. Бромистоводородную кислоту можно легко приготовить взаимодействием брома с сернистым ангидридом в присутствии воды [7]. Простым методом приготовления постоянно кипящей бромистоводородной кислоты является действие серной кислоты на бромид в условиях, при которых не происходит окисления (методика В) [8] или бромирование смеси воды с тетрагидронафталином (методика А, примечание).

А. Получение бромистого водорода бромированием тетрагидронафталина

$$C_{10}H_{12} + 4Br_2 \longrightarrow C_{10}H_8Br_4 + 4HBr$$

МЕТОДИКА

В колбу с капельной воронкой и входной трубкой помещают тетрагидронафталин. В течение 30 мин. через

* Тетрагидронафталин (тетралин) является легко доступным. В промышленности он известен как растворитель лаков и красок. Примесь декагидронафталина или небольших количеств нафтали-

жидкость пропускают сухой воздух для удаления воды. В присутствии воды выход газообразного бромистого водорода значительно снижается. Бром прибавляют из воронки по каплям с постоянной скоростью; при этом получается ровный ток бромистого водорода. Следы брома можно удалить пропусканием газа через тетрагидронафталин. Выход бромистого водорода — 94%.

Б. Получение бромистого водорода (бромистоводородной кислоты) прямым соединением элементов над платинированным силикагелем

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

МЕТОДИКА

Прибор. Трубку *4* из стекла пирекс длиной 50 *см* и диаметром 4 *см* (рис. 29) заполняют 300 *г* платинированного силикагеля. Концы трубки закрывают тампонами из

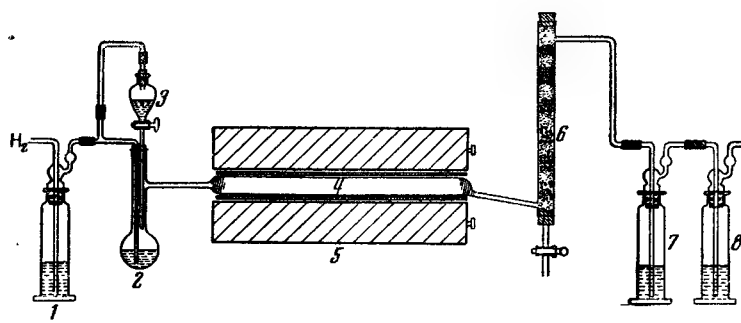


Рис. 29. Схема прибора для каталитического получения бромистого водорода.

стеклянной ваты. Каталитическую трубку обертывают асбестовой бумагой и помещают в электрическую печь *5*. Трубка оттянута с обоих концов. К переднему концу каталитической трубки припаивают перегонную колбу емкостью 200 *мл*, а к заднему — поглотительную ко-

---

на не влечет за собой загрязнения бромистого водорода. Вместо тетрагидросоединения можно взять декагидронафталин, но он более летуч (т. кип. 193°, давление паров 0,8 *мм* при 15°) и реагирует более медленно.

лонку. Последнюю наполняют стеклянными бусами, покрытыми слоем влажного красного фосфора. Бусы поддерживаются тампонами из стеклянной ваты. Колонку с обоих концов закрывают резиновыми пробками и заливают их химически стойкой замазкой. Перегонную колбу снабжают капельной воронкой *3*, конец которой опускается ниже бокового отростка колбы, и вводной трубкой, достигающей дна колбы. Для соединения колбы с воронкой и трубкой применяются резиновые пробки. Время от времени их приходится менять, так как они разъедаются бромом. Для предохранения от действия прямого света колбу нужно закрасить черной краской, оставив узкую прозрачную щель около дна колбы для наблюдения за расходованием брома.

Водород из баллона проходит через промывную склянку *1*, наполненную водой (счетчик пузырьков), и поступает в колбу *2* с бромом. Т-образная трубка дает возможность направить часть водорода в капельную воронку для компенсации давления. Водород и бром соединяются в каталитической трубке, давая бромистый водород, который проходит через поглотительную колонку *6* и промывную склянку *7*.

Промывная склянка с небольшим количеством воды поглощает фосфорную кислоту и треххлористый фосфор, которые могут быть увлечены током газа. Далее помещают ряд последовательно соединенных промывных склянок *8* для поглощения бромистого водорода. Все эти склянки должны быть плотно закрыты сверху, чтобы выдержать давление, создаваемое сильным током газов.

Для получения газообразного бромистого водорода к системе после поглотительной колонки присоединяют трубку с хлористым или, лучше, бромистым кальцием. Газ конденсируют, охлаждая жидким воздухом, и очищают фракционной перегонкой.

Проведение опыта. Перед началом опыта воздух из прибора вытесняют водородом и печь постепенно нагревают до 350°. Жидкий бром добавляют порциями по 50 *мл* из капельной воронки и пускают как можно более быстрый ток водорода. Для описанного выше прибора скорость выходящего избытка водорода будет составлять 90 *мл/сек* при температуре брома около 25°. Если колбу с бромом

нагреть до 30° при той же скорости пропускания водорода, количество выходящего водорода упадет до 75 *мл/сек*; при нагревании брома до 40° она будет равна 60 *мл/сек*. При большом избытке водорода количество проходящего через прибор свободного брома незначительно.

Опыты проводились при 375°. Для определения скорости реакции бромистый водород поглощался водой. При нагревании брома до 40° и условиях, описанных выше, в течение 50 мин. в бромистый водород превратилось 500 *г* брома. Промывные склянки с водой для поглощения бромистого водорода охлаждались смесью льда с солью. Раствор бромистоводородной кислоты был бесцветен и имел удельный вес 1,78, что соответствует приблизительно 65-процентному раствору бромистого водорода. В опыте с бо́льшими количествами в течение 5 час. при 375° в бромистый водород было превращено 2,5 *кг* брома.

Низкие сорта брома не оказывают серьезного влияния на катализатор. Свежий катализатор нужно предварительно нагревать в трубке в течение 24 час. После этого в трубку следует добавить высушенный катализатор, так как силикагель значительно усыхает и над катализатором может образоваться канал, по которому непрореагировавший бром будет уходить в таком количестве, которое уже не сможет быть поглощено колонкой. При правильно работающем приборе одной загрузки фосфора хватает на 12 час. работы при быстром токе газа.

В. Получение постоянно кипящей бромистоводородной кислоты

$$H_2SO_4 + KBr \longrightarrow KHSO_4 + HBr$$

МЕТОДИКА

К 200 *мл* воды прибавляют 120 *г* измельченного бромида калия. Сосуд помещают в холодную воду, затем прибавляют 90 *мл* концентрированной серной кислоты (1,7 моля) с такой скоростью, чтобы не образовывался свободный бром. Температура не должна подниматься выше 75°. Образование небольших количеств брома не

особенно мешает, так как он перегоняется вместе с фракцией, кипящей при температуре от 100 до 115°. После прибавления серной кислоты раствор охлаждают до комнатной температуры и кислый сернокислый калий отфильтровывают на воронке Бюхнера через толстую фильтровальную бумагу. Фильтрат наливают в перегонную колбу емкостью 500 *мл* с холодильником и нагревают на проволочной сетке. Если примесь 0,01—0,015% сульфат-иона несущественна, то собирают дестиллат, начинающий перегоняться на 1° ниже температуры кипения постоянно кипящей смеси. Перегонку прекращают в тот момент, когда температура начинает падать. Удельный вес раствора не является постоянным, так как состав дестиллата изменяется в зависимости от атмосферного давления. Выход — около 85%. Выход можно увеличить перегонкой низкокипящих фракций. Для получения постоянно кипящей кислоты, свободной от сульфат-иона, кислоту перегоняют, причем дестиллат начинают собирать при температуре на 5° ниже температуры перегонки постоянно кипящей смеси. Добавление гидроокиси бария перед второй перегонкой не дает более чистого продукта. Выход приблизительно 85% от теоретического.

Если брать меньше бромистого калия, то выход продукта значительно снижается.

СВОЙСТВА

Бромистый водород — тяжелый бесцветный газ (т. пл. —86°, т. кип. —67°, критическая температура +91,3° и критическое давление около 68 *атм*). Он дымит на влажном воздухе и хорошо растворяется в воде; при 0° 1 объем воды растворяет 600 объемов бромистого водорода. Водный раствор бромистого водорода ведет себя как сильная кислота; безводная жидкость имеет очень низкую удельную электропроводность ($0{,}05 \times 10^{-5}$). Ее диэлектрическая постоянная равна 6,29 при —80° и 2,16 при —69°. Скрытая теплота плавления 7,44, скрытая теплота испарения 51,3 *кал/г*. Показатель преломления газообразного бромистого водорода 1,0006149 для λ 5461Å при 0° и 760 *мм*.

Насыщенный водный раствор при 0° содержит 68,85%, при 25° — 66%. Температура кипения постоянно кипящей смеси при 740 *мм* — 122,5° и 126° при 760 *мм*; ее состав: 47,38% HBr при 752 *мм* и 47,86% при 762 *мм*. Удельный вес 35-процентной бромистоводородной кислоты 1,315; 40-процентной — 1,377; 45-процентной — 1,445 и 50-процентной — 1,517.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Biltz, Blanchard, Hall,* Laboratory Methods of Inorganic Chem., N. Y., 1928, p. 71.
2. *Борнеман,* Неорганические препараты, ГХТИ, М., 1930.
3. *Vanino,* Handbuch der preparat Chemie, 3rd ed., Vol. I, Stuttgart, 1925, p. 65.
4. *Muller,* Monatsh., **49**, 29 (1928).
5. *Richards, Höningschmidt,* J. Am. Chem. Soc., **32**, 1581 (1910).
6. Organic Syntheses, Vol. 15, p. 35, 1935.
7. Синтезы органических препаратов, сборник № 1, Издатинлит, М., 1949.
8. *Heisig, Amdur,* J. Chem. Educ., **14**, 187 (1937).

54. ИОДИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Иодистый водород был впервые приготовлен в 1813 г. [1]. Гей-Люссак [2] показал, что соединение водорода и иода происходит при прохождении их паров через раскаленную докрасна трубку. В 1824 г. было сообщено [3] о соединении водорода с иодом при обычной температуре в присутствии платиновой черни или платиновой губки. Обычный метод приготовления иодистоводородной кислоты состоит в действии иода на водный раствор сероводорода [4]; используется также гидролиз иодистого фосфора.

Ниже даются две методики: первая основана на действии иода на сероводород, вторая — на каталитическом соединении элементов с последующим поглощением газа водой.

А. Действие иода на сероводород

$$H_2S + J_2 \longrightarrow 2HJ + S$$

В широкогорлую колбу емкостью 500 *мл* наливают 150 *мл* воды и насыпают 120 *г* иода. Колбу закрывают

пробкой с тремя отверстиями; в одно из них вставлена эффективная механическая мешалка, во второе — трубка для подвода сероводорода, опущенная значительно ниже уровня жидкости, в третье — отводная трубка, ведущая в тягу или в склянку с раствором едкого натра. В последнем случае нужно следить, чтобы конец трубки с выходящим сероводородом находился над поверхностью раствора щелочи.

В суспензию иода при перемешивании начинают пропускать сероводород с такой скоростью, чтобы он успевал поглощаться. Иод не требуется измельчать, но смесь необходимо тщательно перемешивать, чтобы предотвратить обволакивание иода выделяющейся серой. Мешалка должна подходить вплотную ко дну колбы. Через один час раствор становится почти бесцветным.

Большие кусочки серы удаляют декантацией или фильтрованием через стеклянную вату, а малые — фильтрованием через асбестовую прокладку тигля Гуча. Избыток сероводорода удаляют кипячением фильтрата до исчезновения реакции на сероводород. Если необходимо, раствор снова фильтруют. Иодистоводородную кислоту перегоняют из перегонной колбы емкостью 250 *мл*, в которую помещают кусочки фарфора (кипятильники). Собирают дестиллат, кипящий при 125—127°. Выход постоянно кипящей кислоты составляет приблизительно 110—120 *мл*, или 90%, при расчете на количество взятого иода. 57-процентная иодистоводородная кислота имеет удельный вес около 1,7. Если исходят из чистого иода и сероводорода, то приготовленная кислота не будет содержать никаких примесей, за исключением небольшого количества растворенного иода, получившегося в результате окисления иодистоводородной кислоты кислородом воздуха. Бесцветную иодистоводородную кислоту получают перегонкой в атмосфере водорода или углекислого газа.

Иодистоводородную кислоту нужно хранить в хорошо закрывающейся темной бутыли, залитой парафином; если воздух, находящийся над раствором, вытеснить из бутыли инертным газом, то постоянно кипящая кислота может храниться без изменения в течение некоторого времени.

Иодистоводородную кислоту можно стабилизировать добавлением 50-процентного раствора фосфорноватистой кислоты (1—2% по объему).

Применение описанной выше методики позволяет в течение 2 час. превратить в иодистоводородную кислоту около 450 *г* иода.

Б. Каталитическое соединение иода и водорода

$$H_2 + J_2 \xrightarrow{Pt} 2HJ$$

Каталитический метод [5—6] получения иодистого водорода с последующим поглощением газа водой имеет то преимущество, что этим методом можно сразу получить очень чистую кислоту требуемой концентрации (вплоть до дымящей кислоты). Следы кислорода в водороде, поступающем в систему, необходимо удалить пропусканием через спиральную промывную склянку, содержащую хороший эффективный поглотитель кислорода, например раствор Физера [7]. Эту склянку соединяют с промывной склянкой, наполненной серной кислотой, для осушения газа перед входом в реакционную трубку. Для обнаружения следов сероводорода, который может образоваться при разложении раствора Физера, к серной кислоте следует добавить некоторое количество сульфата серебра.

Реакционная трубка* из стекла пирекс (рис. 30) имеет расширение *A* диаметром 6,5 *см* и глубиной 10 *см*. К верхней части расширения припаяны две трубки *E* и *B*

---

* Если не требуется кислота очень высокой чистоты, прибор можно несколько упростить. Для соединений во всей системе можно поставить корковые пробки. Их следует заменять через 4—5 опытов. Они, повидимому, вносят в продукт очень незначительные примеси. Ни в коем случае не следует брать резиновых трубок или пробок, так как они разрушаются иодом или иодистым водородом. Сосуд *C* можно заменить двумя пустыми склянками для промывания газа, расположенными таким образом, что газ входит через короткую трубку. Вместо *D* можно взять более удобный сосуд для поглощения газа, в котором газ входит через трубку с насадкой типа воронки, опущенной несколько ниже уровня жидкости. Цилиндрический сосуд удобно проградуировать, так как это позволит быстро определять плотность кислоты.

диаметром 2 *см* и длиной 15—20 и 80—100 *см*. Они присоединены к концам системы шлифами, смазанными небольшим количеством 85-процентной фосфорной кислоты. Более длинную трубку неплотно набивают платинированным асбестом *. Катализатор расположен на расстоянии 5 *см* от расширения и занимает 20 *см* трубки. Эта часть трубки почти на протяжении всей длины должна опираться на кусочки углового железа, покрытые асбестовой бумагой. Для предотвращения обратной возгонки иода

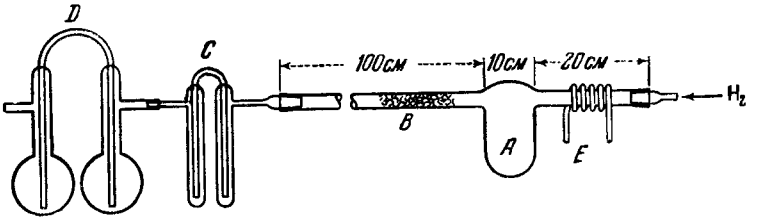


Рис. 30. Схема прибора для каталитического получения иодистого водорода.

производят охлаждение короткой трубки *E* спиралью из свинцовой или медной трубки, в которой циркулирует вода. Вся реакционная трубка должна быть слегка наклонена так, чтобы конденсирующаяся в *E* жидкость стекала обратно в расширение. За реакционной трубкой следует пустой сосуд *C*, охлаждаемый смесью льда с солью и служащий для конденсирования иода, который может возгоняться. Шлиф между *D* и *C* смочен каплей воды. Количество иода, помещаемого в трубку и количество воды, вводимой в поглотительную склянку, зависят от объема и концентрации кислоты, которые желают получить. Ниже дается описание методики получения кислоты, имеющей приблизительно концентрацию постоянно кипящей смеси.

---

* Платинированный асбест готовят, пропитывая 3 *г* асбестовых волокон 7 *мл* раствора 10-процентной платинохлористоводородной кислоты. Раствор с содержимым выпаривают досуха при перемешивании и прокаливают при красном калении.

В расширение реакционной трубки помещают 100 *г* иода *, а в поглотительную склянку — 50 *мл* воды. Воздух в приборе вытесняют азотом, а затем водородом, пропуская несильный ток водорода в течение одного часа **. После этого часть катализатора около расширения нагревают горелкой Бунзена (с ласточкиным хвостом) до темнокрасного каления трубки. Расширенную часть трубки с иодом погружают в масляную баню, нагретую до 160°, или нагревают слабым пламенем до такой температуры, чтобы в охлаждаемом конце каталитической массы стал заметен лишь слегка розовый цвет паров иода. Ток водорода регулируют таким образом, чтобы водород все время находился в небольшом избытке. Некоторое количество иода, конденсирующееся в короткой трубке, соединенной с расширением, время от времени следует удалять нагреванием. Небольшое количество иода не войдет в реакцию и будет конденсироваться в свободной части длинной трубки, находящейся сейчас же за катализатором. В некоторых случаях, особенно при работе с большими количествами иода, бывает необходимо в целях предотвращения забивания трубки иодом продвигать непрореагировавший иод вдоль трубки осторожным нагреванием. После того как весь иод испарится из расширения *A*, водород продолжают пропускать до полного охлаждения каталитической массы. В описанных условиях 100 *г* иода расходуется примерно за 3 часа. Выход иодистого водорода составляет 78—80%. Получается около 70 *мл* кислоты с удельным весом, близким к 1,75.

Пары иода можно пропускать через каталитическую массу с большей скоростью, но процент превращения будет при этом несколько ниже. При учете количества непрореагировавшего иода, собравшегося в свободной части трубки, выход во всех случаях достигает 95%.

---

* Чистота продукта сильно зависит от чистоты исходного иода. Если в расширение *D* поместить смесь иода и иодистого калия (5%), то можно получить продукт, содержащий меньше хлорида и бромида.

** Если водород не очистить от кислорода, то может произойти взрыв, вызванный действием катализатора в реакционной трубке.

Для приготовления дымящей кислоты нужно взять соответственно большее количество иода. Например, если исходить из 135 *г* иода и 50 *мл* воды, то получится 78 *мл* иодистоводородной кислоты с удельным весом 1,97. Без риска закупорки прибор можно загрузить 300 *г* иода. Однако проведение реакции с таким большим количеством иода занимает слишком много времени.

Иод является, повидимому, главной примесью, которая может присутствовать в кислоте. Полученная кислота должна быть только слегка окрашенной растворенным иодом.

Кислоту можно стабилизировать, как описано в методике А.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Courtois,* Ann. chim. phys., **88**, 305 (1813).
2. *Gay-Lussac,* Ann. chim. phys., **91**, 9 (1814).
3. *Turner,* Edinburgh Phil. J., **11**, 99, 311 (1824).
4. *Vanino,* Handbuch der preparativen Chemie, I, Stuttgart, 1925, s. 63; *Blanchard, Phelan,* Synthetic Inorganic Chemistry, 3d ed., p. 122, N-Y, 1922.
5. *Bodenstein,* Z. physik. chem., **13**, 59 (1894); **29**, 295 (1899).
6. *Bates, Lavin,* J. Am. Chem. Soc., 55, 81 (1933).
7. *Fieser,* J. Am. Chem. Soc., **46**, 2639 (1924).

55. ИОДИД КАЛИЯ

$$HJ + KHCO_3 \longrightarrow KJ + H_2O + CO_2$$

Иодид калия трудно очистить обычной перекристаллизацией ввиду его значительной растворимости и невозможности таким образом избавиться от удаления следов хлора и брома. Однако очень чистое вещество можно легко синтезировать из чистой иодистоводородной кислоты и очищенного бикарбоната калия.

Перед употреблением соли в качестве стандартного вещества ее нужно расплавить для удаления последних следов воды и иода и разложения возможных следов гипоиодита или иодата, которые могут получаться при ее приготовлении.

При расплавлении иодида калия на воздухе и даже в чистом сухом азоте [1] расплавленная соль становится

щелочной в результате гидролиза и термического разложения:

$$KJ + H_2O \rightleftarrows KOH + HJ$$
$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

Степень разложения можно понизить, если соль перед плавлением смешать с небольшим количеством чистого иодида аммония. Аммиак и иодистый водород, получающиеся при термическом разложении иодида аммония, подавляют разложение щелочного иодида по закону действующих масс.

Наиболее простым и приемлемым методом предупреждения разложения является расплавление соли в токе чистого сухого водорода. Водород и небольшое количество свободного иода, содержащегося в соли, приготовленной по описанной выше методике, целиком предотвращают гидролитическое расщепление.

МЕТОДИКА

Чистая концентрированная иодистоводородная кислота, служащая исходным веществом в этой методике, синтезируется из очищенного иода и водорода, как описано в синтезе 54. Бикарбонат калия очищается повторной кристаллизацией из воды при 70° в атмосфере углекислого газа.

В коническую колбу емкостью 500 *мл* помещают 250 *мл* раствора иодистоводородной кислоты, содержащего 75 *г* иодистого водорода (небольшой избыток), и пропускают сильный ток водорода. Небольшими порциями добавляют 130 *г* бикарбоната калия и затем нагревают в атмосфере водорода до начала кипения. Раствор быстро фильтруют через тигель с пористым дном в другую колбу емкостью тоже 500 *мл*. Сильно окрашенный (примесь свободного иода), но прозрачный раствор нагревают на горячей электрической плитке, при непрерывном пропускании водорода, до тех пор, пока не выделится значительное количество иодида калия. После охлаждения до комнатной температуры соль отделяют на фильтре из пористого стекла, а фильтрат упаривают до получения второй порции кристаллов. Общий выход — 174 *г* (77%).

Соль, слегка окрашенную в желтый цвет (примесь свободного иода), сушат и хранят в эксикаторе над плавленым едким кали.

Сухую соль в платиновой лодочке помещают в кварцевую трубку для сжигания и вдвигают в электрическую печь. Воздух из холодной трубки вытесняют пропусканием сильного тока водорода в течение нескольких минут. Затем в продолжение 30 мин. температуру печи поднимают до 700—725°. Через 10 мин. соль расплавляется (т. пл. 680°). Расплавленную соль охлаждают в токе водорода ниже 200°, переносят в эксикатор и сохраняют в нем до употребления.

Плавленую соль можно взвешивать, не принимая особых мер предосторожности против атмосферной влаги.

Растворы соли, расплавленной в атмосфере водорода, всегда совершенно прозрачны и бесцветны. Плавленая соль совершенно нейтральна, и растворы ее имеют ту же величину pH, что и вода, в которой эта соль растворена.

Иодид калия, приготовленный по описанной выше методике, применялся в очень точном потенциометрическом титровании солей серебра [2]. Найденное таким способом отношение $KJ : Ag^+$ совпадало в пределах 0,02% с теоретическим отношением. Это отклонение объясняется некоторой сорбцией иодид-ионов иодистым серебром в конечной точке потенциометрического титрования, но не примесями к иодиду калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baxter, Brink,* J. Am. Chem. Soc., **30**, 46 (1908).
2. *Kolthoff, Lingane,* J. Am. Chem. Soc., **58**, 1524 (1936).

56. ОДНОХЛОРИСТЫЙ ИОД

$$J_2 + Cl_2 \longrightarrow 2JCl$$

Однохлористый иод готовят пропусканием хлора над твердым иодом и перегонкой полученного продукта. Несмотря на введенные улучшения, позволяющие получать почти чистый продукт, этот метод остается трудным и отнимает много времени.

МЕТОДИКА [1]

В тарированную колбу емкостью 500 *мл*, охлаждаемую смесью твердой углекислоты с эфиром, вводят приблизительно 300 *мл* жидкого хлора, полученного прямо из баллона. В колбу добавляют отвешенное количество твердого иода, составляющее приблизительно половину молярного эквивалента хлора, находящегося в колбе. После добавления иода содержимое колбы затвердевает. Затем колбу вынимают из охладительной смеси, и она постепенно нагревается до комнатной температуры. Во время нагревания удаляется не вошедший в реакцию хлор.

Определяют вес колбы с содержимым. Вес прибавленного иода и вес пустой колбы известны; вес хлора узнают по разности. После этого прибавляют такое количество твердого иода, которое необходимо для образования продукта, отвечающего формуле JCl. Колбу закрывают стеклянной пробкой и оставляют стоять на 24 часа или больше. Температура замерзания однохлористого иода обычно колеблется в пределах 0,1° от температуры замерзания чистого вещества.

Для получения чистого однохлористого иода достаточно провести одну или две перекристаллизации. Для этого постепенно охлаждают жидкий однохлористый иод до того момента, пока около 80% его не затвердеет, после чего сливают жидкую часть.

Следует иметь в виду, что однохлористый иод энергично разъедает пробку, резину и человеческую кожу. Разбавленная (6 н.) соляная кислота является хорошим средством против ожогов кожи. Однохлористый иод не очень гигроскопичен, но уже небольшие количества влаги из воздуха или из исходных материалов вызывают заметное понижение температуры его замерзания. Поэтому держать его на воздухе нужно самое минимальное время. Атмосферная влага вызывает образование слоя пятиокиси иода на стенках сосуда, в котором хранится вещество.

Чистота однохлористого иода, полученного описанным выше методом, определяется, во-первых, его температурой замерзания (27,19—27,20° по Штортенбекеру [2, 3]),

во-вторых, химическим анализом (отклонение от теоретического состава никогда не превышает 0,2%, а обычно в пределах 0,1%) и, в-третьих, постоянством величины электропроводности хлорида, полученного в различных опытах.

СВОЙСТВА

Твердый однохлористый иод существует в двух формах. Коричнево-красные пластинки β-формы (т. пл. 13,9°) неустойчивы и быстро переходят в рубиново-красные иглы α-формы (т. пл. 27,19°)*. Ввиду того что однохлористый иод во время кипения при атмосферном давлении разлагается, температура его кипения не определялась. В литературе приводятся значения от 94,7 до 102°. Расчеты из данных давления пара дают величину энтропии испарения при концентрации пара 0,00507 *молей/л*, равную 33,4 *кал*. Следовательно, однохлористый иод должен быть ассоциированной или полярной жидкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cornog, Karges*, J. Am. Chem. *Soc.*, **54**, 1882 (1932).
2. *Stortenbecker*, Rec. trav. chim., **7**, 158 (1888).
3. *Stortenbecker*, Z. physik. Chem., **10**, 192 (1892).

57. ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ИОД

$$J_2 + 3Cl_2 \longrightarrow 2JCl_3$$

Обычный метод приготовления треххлористого иода, состоящий в возгонке иода в токе газообразного хлора, трудно выполним и дает низкие выходы вещества, загрязненного иодом и однохлористым иодом. Кроме того, треххлористый иод отлагается на стенках колбы в виде корки и его трудно извлечь.

Методика, описываемая ниже, состоит в прибавлении измельченного иода к избытку жидкого хлора [1], который затем удаляется кипячением.

---

* Эти цвета видны только у тонких кристаллов в проходящем свете. В большинстве случаев они кажутся черными.

МЕТОДИКА

Газообразный хлор из баллона проходит через предохранительную склянку и затем конденсируется в большой пробирке (или колбе), охлаждаемой смесью твердой углекислоты с ацетоном или эфиром. Измельченный иод прибавляют медленно; он тотчас превращается в рыхлый, оранжевый треххлористый иод, который постепенно оседает на дно. Когда сосуд будет заполнен треххлористым иодом, хлор испаряют во второй сосуд, где процесс можно повторить.

СВОЙСТВА

Треххлористый иод — рыхлый осадок оранжевого цвета, быстро разлагающийся при 47—62°. Хранится в стеклянных хорошо закупоренных склянках. Анализ на хлор дает величину 45,7% (вычислено 45,61%) и на иод — 54,5% (вычислено 54,39%). Выход, при расчете на вес взятого иода, равен 100%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Thomas, Depuis,* Compt. rend., **143**, 282 (1906).

58. ПЕРИОДАТЫ НАТРИЯ, КАЛИЯ И БАРИЯ

Периодаты щелочных металлов [1] лучше всего готовить окислением иодатов хлором [2]. Окисление можно также производить персульфатом [3], но последний метод хуже и рекомендуется только в тех случаях, когда нет готового источника хлора.

МЕТОДИКА

Иодат натрия. Иодат натрия является исходным веществом для синтеза всех описанных ниже соединений. Его можно быстро получить окислением иода избытком (по крайней мере в 20%) хлората натрия.

125 *г* чистого хлората натрия растворяют при 45° в 500 *мл* воды. После подкисления 2 *мл* концентрированной азотной кислоты прибавляют 100 *г* иода. Смесь нагревают до начала реакции (до 50°, если раствор был

подкислен правильно). Для того чтобы избежать потерь иода, горло колбы слегка прикрывают перевернутым стаканом. Если реакция пойдет слишком бурно, колбу нужно опустить в холодную воду. Полное окисление иода обычно требует 10—15 мин. Раствор иодата немедленно используется для окисления в периодат.

А. Параперйодат натрия (хлорный метод)

$$NaJO_3 + 3NaOH + Cl_2 \longrightarrow Na_2H_3JO_6 + 2NaCl \quad (1)$$

$$NaJO_3 + 4NaOH + Cl_2 \longrightarrow Na_3H_2JO_6 + 2NaCl + H_2O \quad (2)$$

Лучший выход получается в том случае, когда количества исходных веществ берутся согласно уравнению (2). При этих условиях образуется почти чистый $Na_3H_2JO_6$, хотя в небольших количествах могут присутствовать и другие соли.

К раствору иодата натрия, приготовленного из 100 *г* иода, прибавляют 140 *г* твердого едкого натра и 100—200 *мл* воды.

Смесь нагревают до кипения и пропускают в нее сильный ток хлора, не допуская разбрызгивания. Лучше всего хлор пропускать через стеклянную трубочку с внутренним диаметром не меньше 1 *см* *, которая одновременно может служить ручной мешалкой. Лучший выход получается при сильном кипении и энергичном перемешивании. Реакция заканчивается, когда вся щелочь прореагирует и хлор перестанет поглощаться (через 10—15 мин).

Раствор слегка подщелачивают едким натром (для превращения $Na_2H_3JO_6$ в менее растворимый $Na_3H_2JO_6$), охлаждают и фильтруют. Осадок несколько раз промывают холодной водой и сушат при 110°. Выход — около 225 *г* (97—98%). Содержание J_2O_7 — 62,2—62,8%; рассчитано для $Na_3H_2JO_6$ — 62,23% **.

* Трубочка с меньшим диаметром может засориться.

** Определение содержания J_2O_7 в периодатах производится следующим методом. К навеске приливают 20 *мл* воды и добавляют 5—10 капель 6 н. HCl для ускорения растворения. Из кислоты такой концентрации хлор не выделяется. Раствор разбавляют до 100 *мл*, подщелачивают по фенолфталеину бурой, в качестве буфера добавляют смесь буры с борной кислотой и прибавляют избыток иоди-

Б. Параперйодат натрия (персульфатный метод *)

$$K_2S_2O_8 + NaJO_3 + 4NaOH \longrightarrow Na_3H_2JO_6 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

К раствору иодата натрия, полученному из 100 *г* иода, постепенно прибавляют 40 *г* едкого натра **. После разбавления до 1200 *мл* раствор нагревают до кипения и при энергичном перемешивании механической мешалкой небольшими порциями добавляют 213 *г* персульфата калия, а затем 170 *г* едкого натра. Кипячение продолжают 15 мин. Раствор охлаждают до 40°, фильтруют через фильтр из пористого стекла (или декантируют); осадок промывают холодной водой. При охлаждении ниже 40° выкристаллизовывается большое количество сульфата. Осадок даже после многочисленных промываний обычно дает реакцию на сульфат. После сушки при 110° получают 223—227 *г* периодата, в котором содержится 94—97% чистой соли (чистота определяется по содержанию J_2O_7).

Метапериодат натрия

$$Na_3H_2JO_6 + 2HNO_3 \longrightarrow NaJO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$$

На каждые 100 *г* параперйодата натрия добавляют 200 *мл* воды и 55 *мл* концентрированной азотной кислоты (50% избытка). Если полученный раствор не прозрачен, то его фильтруют через асбест и упаривают на паровой бане до начала кристаллизации. Раствор охлаждают до 20° и фильтруют; осадок промывают холодной водой, центрифугируют и сушат при 110°. Он образует блестящие, прозрачные кристаллы. Если раствор охладить до слишком низкой температуры, то образуются белые кристаллы $NaJO_4 \cdot 3H_2O$. Точка перехода 34,4° [1]. Раствор

стого калия [4]. В этих условиях периодат восстанавливается в иодат. Выделяющийся иод титруют 0,1 н. раствором арсенита. Основность параперйодата натрия определяют титрованием кислотой после восстановления до иодата кипячением с нейтральным раствором перекиси водорода

$$Na_3H_2JO_6 + H_2O_2 \longrightarrow NaJO_3 + 2NaOH + H_2O + O_2$$

* Присутствие солей аммония вредит этой реакции.

** В результате окисления хлором, образующимся в процессе приготовления иодата, выпадает некоторое количество осадка.

можно охладить и значительно ниже этой температуры, если в нем совершенно нет тригидрата.

Выход — 61—62,1 *г* (84—86%), чистота — 99,5—99,8%. Оставшийся периодат можно отделить от нитрата натрия добавлением нитрата калия, который осаждает периодат калия. Это дает дополнительно 10—12 *г* (13—15%).

Метапериодат калия. Это соединение можно получить с хорошим выходом окислением иодата хлором в щелочном растворе. Так как в щелочном растворе вместо нерастворимой соли KJO_4 существует растворимая соль $K_4J_2O_9$, то до полной нейтрализации щелочи осадка не выделяется.

Для приготовления метапериодата калия применяется та же методика, что и для параперіодата натрия; на 135 *г* иодата калия берется 195 *г* чистого едкого кали. Так как последний всегда содержит воду, то нужно знать его чистоту в процентах. Выход — около 180 *г* (98—99%), чистота — 99,5%.

Загрязненные остатки периодата можно легко извлечь добавлением нитрата калия к кислому раствору, как описано в методике приготовления метапериодата натрия.

Параперіодат бария

$$2Na_3H_2JO_6 + 3Ba(NO_3)_2 \longrightarrow Ba_3H_4(JO_6)_2 + 6NaNO_3$$

Периодат натрия, приготовленный из 100 *г* иода (около 225 *г*), суспендируют в 1 *л* кипящей воды, содержащей 10 *мл* концентрированной азотной кислоты (для увеличения растворимости периодата). Небольшой избыток (против рассчитанного по уравнению) нитрата бария (325 *г*) растворяют в горячей воде; раствор кипятят 1,5—2 часа при энергичном перемешивании. Затем раствор нейтрализуют гидроокисью бария и оставляют охлаждаться. Выкристаллизовавшийся периодат бария промывают несколько раз декантацией горячей водой (каждый раз перемешивая кристаллы) и затем промывают на воронке Бюхнера. Если соль окрашивает пламя горелки в желтый цвет, ее снова кипятят с раствором азотнокислого бария в присутствии азотной кислоты, как было указано выше.

Выход почти количественный. Хотя соль нельзя прямо проанализировать на J_2O_7 ввиду ее нерастворимости

в буферном растворе, ее чистота подтверждается косвенно приготовлением из нее иодной кислоты.

Параперіодат бария можно приготовить из метапериодата калия, добавляя два эквивалента едкого кали и действуя затем так же, как и в случае с натриевой солью.

Если соль нужна для приготовления иодной кислоты, ее можно не высушивать.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hill*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2678 (1928).
2. *Langlois*, Am. chim. phys., [3], **34**, 257 (1852); Ann., **83**, 153 (1852).
3. *Müller, Jacob*, Z. anorg. chem., **82**, 308 (1913).
4. *Müller, Wegelin*, Z. anal. Chem., **52**, 755 (1913).

59. ПЕРИОДНАЯ КИСЛОТА

$$Ba_3H_4(JO_6)_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2H_5JO_6 + 3Ba(NO_3)_2$$

Из старых методов приготовления периодной кислоты (для получения больших ее количеств) лучшим является метод электролитического окисления иодноватой кислоты. Окисление осуществляется двуокисью свинца на аноде из платиновой пластинки с разбавленной азотной кислотой [1] в качестве катодной жидкости. Иодноватую кислоту для этой методики готовят электролитическим окислением иода [1].

Периодная кислота, приготовленная по этому методу, после хранения в течение года часто содержит значительное количество иодноватой кислоты (даже если периодная кислота тщательно защищалась от света и пыли). Восстановление, повидимому, происходит благодаря следам платины, попавшим с электрода.

Следующий метод приготовления периодной кислоты применим к получению больших ее количеств; полученная этим способом кислота устойчива по крайней мере в течение нескольких лет. Метод основан на том, что нитрат бария нерастворим в азотной кислоте с удельным весом 1,42, в то время как периодная кислота хорошо в ней растворима.

Растворимость резко увеличивается при температурах выше 25°, причем растворимость в воде почти в десять

Таблица 12

Температура, °С	H_5IO_6 в 100 *мл*, *г*	H_5IO_6 в 100 *г* раствора, *г*
-12 ± 1	5,68	3,95
$26 \pm 0,05$	7,82	5,41

раз больше растворимости в концентрированной азотной кислоте. Если сухой периодат бария обрабатывать концентрированной азотной кислотой, то образуется настолько мелкокристаллический нитрат бария, что его трудно фильтровать и промывать.

Этого можно избежать, взяв более разбавленную кислоту или обрабатывая влажную соль концентрированной кислотой.

МЕТОДИКА

100 *г* периодата бария смачивают 75 *мл* воды и обрабатывают 200 *мл* бесцветной * азотной кислоты (уд. вес 1,42). Смесь быстро перемешивают в течение одного часа при 60—70°, а затем охлаждают до 30—40°; нитрат бария отфильтровывают на фильтре из пористого стекла. Осадок промывают бесцветной концентрированной азотной кислотой до тех пор, пока не отмоют от периодата. Это лучше всего делать, тщательно перемешивая нитрат бария с кислотой. Фильтрат и промывную жидкость концентрируют при 60—70° в вакууме (водоструйный насос). Если раствор станет мутным вследствие образования некоторого количества нитрата бария или иодноватой кислоты, его фильтруют и осадок промывают азотной кислотой;

* Важно, чтобы кислота, применяющаяся в этом синтезе, не содержала паров окислов азота и азотистой кислоты, которые восстанавливают периодную кислоту в иодноватую. Иодноватая кислота может также получиться, если температуру сразу поднять слишком высоко. Если, несмотря на предосторожности, образуется некоторое количество иодной кислоты, ее можно отделить от периодной кислоты перекристаллизацией из бесцветной концентрированной азотной кислоты, в которой иодная кислота только слегка растворяется.

фильтрат и промывную жидкость упаривают до начала выделения периодной кислоты. Если до начала кристаллизации периодной кислоты выделяется некоторое количество нитрата бария, то его отфильтровывают. После охлаждения периодная кислота кристаллизуется в виде прозрачных, блестящих кристаллов. Раствор имеет значительную тенденцию к пересыщению, поэтому после охлаждения, перед извлечением кристаллов, его нужно оставить стоять на длительное время. Кристаллы центрифугируют и сушат в вакууме при 50°. Маточную жидкость упаривают и получают вторую порцию кристаллов. Выход — 46—51 *г* (90—96%). Чистота — 99,5—99,9%. При добавлении нитрата калия ко второй маточной жидкости извлекается оставшаяся периодная кислота в виде метапериодата калия.

Для приготовления периодата удобно исходить из иода, который можно превратить через натриевые и бариевые соли в кислоту без просушивания промежуточных продуктов. Из 200 *г* иода можно получить 302—326 *г* периодной кислоты, выход — около 90%. Весь процесс можно провести за один день. Основные потери происходят на первом этапе вследствие улетучивания иода и восстановления периодной кислоты до иодноватой. Нитрат бария и значительное количество азотной кислоты могут быть возвращены из реакции и использованы для дальнейшей работы.

Тонко измельченная платина каталитически ускоряет разложение периодной кислоты; поэтому следует избегать даже малейших ее следов.

Прибор, применяющийся для очистки (для перегонки в вакууме), напоминает вакуум-эксикатор с трубкой, расположенной на крышке, и с боковым отростком. Если шлиф между сосудом и крышкой обработать тонким карборундом (или наждачным порошком), то он будет держать вакуум не хуже любой смазки, что очень важно, так как последняя сильно восстанавливает периодную кислоту.

Очень важно, чтобы горячая азотная кислота не соприкасалась с каучуком, иначе может образоваться азотистая кислота. Для того чтобы этого избежать, верхнюю часть трубки, расположенную на крышке, откры-

вают, а боковую трубку удлиняют по крайней мере на 25 *см*. Затем боковая трубка вводится на 7—8 *см* в охлаждаемую водой часть трубки холодильника, чтобы зазор между ними получился как можно меньше. Таким образом можно избежать контакта паров азотной кислоты с каучуковыми пробками, соединяющими трубку с холодильником.

Перегонную колбу удобно нагревать на электрической плитке с асбестовой прокладкой и приспособлением для регулировки температуры. Если большое количество жидкости будет стекать вниз по стенкам колбы, то колбу можно обернуть листом асбеста.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Willard, Ralston*, Trans. Electrochem. Soc., **62**, 239 (1932).

60. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕНИЙ

Имеется два метода приготовления металлического рения. Первый из них, основанный на прямом восстановлении продажного перрената калия (методика А), дает продукт, который обычно содержит небольшое количество щелочи, но является вполне пригодным для большинства препаративных целей. Второй метод (методика Б) несколько сложнее. Он заключается в том, что рений сначала осаждается в виде гептасульфида, который превращается в перренат аммония, и затем восстанавливается до металла [1, 2]. Полученный таким способом металлический рений обычно чище, чем приготовленный прямым восстановлением калиевой соли.

А. Восстановление перрената калия

$$2KReO_4 + 7H_2 \longrightarrow 2Re + 2KOH + 6H_2O$$

Продажный перренат калия измельчают приблизительно до 60 меш. в агатовой ступке и сушат в течение одного часа при 175°. Его переносят в серебряную лодочку, которую в свою очередь кладут в фарфоровую или другую огнеупорную трубку. Поверхность над лодочкой и вокруг нее нужно защищать железным экраном.

Воздух в трубке вытесняют водородом, предварительно пропущенным через щелочной раствор пирогаллола и концентрированную серную кислоту. Ловушка с серной кислотой предупреждает попадание воздуха в трубку. Когда воздух целиком вытеснен, трубку нагревают при помощи небольшой печки до температуры около 250°. К концу второго часа температуру медленно поднимают до 500° *. Через 2 часа печь отъединяют и дают всей системе охладиться. Серебряную лодочку извлекают и быстро кладут в стакан с водой. Продукт восстановления четыре или пять раз промывают декантацией кипящей водой. Наконец, его переносят в тигель с пористым дном или на фильтр из пористого стекла и промывают несколько раз горячей водой, а затем холодной водой, спиртом и эфиром. Воздушно-сухой рений, полученный по этой методике, обычно содержит небольшое количество щелочи и, повидимому, всегда загрязнен окислами рения. Его переносят в фарфоровую или кварцевую лодочку, помещают в кварцевую трубку для сжигания и нагревают в токе водорода до 1000° в течение 2 час. После охлаждения до комнатной температуры растворимые соединения ** снова экстрагируют горячей водой и проводят повторное восстановление при 1000°. К концу второго часа водород заменяют азотом, свободным от кислорода, и трубку с содержимым охлаждают до комнатной температуры. Нужно следить, чтобы перед извлечением металла трубка совершенно охладилась. Если этого не соблюдать, то продукт на воздухе может окислиться.

Металлический рений, приготовленный по этому методу, обычно имеет чистоту 99,0—99,8%. Основной примесью является калий (вероятно, в виде едкого кали). Продукт представляет собой плотный серо-черный поро-

---

* При восстановлении температуру нужно поднимать медленно, чтобы предотвратить агломерацию перрената калия ($KReO_4$).

** Промывные воды и фильтраты содержат значительное количество рения. Его можно собрать концентрированием растворов и окислением рения до перрената 30-процентным раствором перекиси водорода. Добавление едкого кали приводит к образованию перрената калия, который только слегка растворим в щелочных растворах и выкристаллизовывается при охлаждении.

шок. Выход колеблется между 85—95% (при расчете на количество взятого перрената калия).

Б. Восстановление перрената аммония

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 \longrightarrow 2Re + 2NH_3 + 8H_2O$$

Продажный перренат калия измельчают до 60 меш и растворяют в горячей 10-процентной соляной кислоте. На каждый грамм рения берут приблизительно 100 *мл* кислоты. В раствор пускают сильный ток водорода до тех пор, пока выделившийся сульфид не скоагулирует. Осадок собирают на асбестовой прокладке или на воронке Бюхнера [3], хорошо промывают раствором сероводорода и затем дестиллированной водой. Сульфид вместе с асбестовой прокладкой переносят в стакан с водой, содержащей аммиак (10% по весу). На каждый грамм перрената калия берут 25 *мл* этого раствора. Суспензию нагревают до 40° и прибавляют 30-процентную перекись водорода до тех пор, пока черный сульфид целиком не окислится и раствор не станет бесцветным. Асбест отфильтровывают, и раствор упаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в горячей воде. К раствору добавляют несколько капель азотной кислоты и нагревают его до кипения для коагуляции небольших количеств выпадающей при этом двуокиси кремния. После фильтрования к раствору добавляют немного аммиака и упаривают досуха. Продукт, состоящий из перрената аммония и азотнокислого аммония, сушат при 110°, переносят в кварцевую лодочку и восстанавливают в кварцевой трубке сильным током сухого водорода. Температуру нужно поднимать медленно, чтобы избежать потери вследствие возгонки *. Окончательное восстановление ведут при 1000° в течение 2 час. После охлаждения в токе азота продукт можно извлечь из трубки, где велось восстановление. Выход — 80—90% в расчете на $KReO_4$; чистота рения, приготовленного этим способом,— около 100%. По внешнему виду он похож на металл, в отличие от порошкообразного рения, полученного прямым восстановлением перрената калия.

* Перренат аммония сильно летуч; следовательно, его разложение нужно вести при возможно более низкой температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Heyne, Moers,* Z. anorg. allgem. Chem., **196,** 143 (1931).
2. *Biltz W., Lehrer, Miesel,* Nachr. Ges. Wiss., Göttingen Geschaft. Mitt. Math. Physik. Klasse, III, **12,** 191 (1931).
3. *Geilmann, Weibke,* Z. anorg. allgem. Chem., **195,** 289 (1931).

61. ХЛОРОРЕНИТ КАЛИЯ

$$2KReO_4 + 16HCl + 6KJ \longrightarrow 2K_2ReCl_6 + 4KCl + 8H_2O + 3J_2$$

Хлороренит калия готовят восстановлением перрената калия иодистым калием в солянокислом растворе [1—4]. Строение продукта вызывает сомнение *, и соединению приписывают различные формулы. Получение чистого хлороренита затруднялось, повидимому, присутствием двойных хлоридов калия и пятивалентного рения.

МЕТОДИКА

8 *г* продажного перрената калия тонко измельчают и хорошо смешивают с 16 *г* измельченного иодистого калия. Смесь помещают в небольшую чашку, покрытую стеклом, и обрабатывают 50 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,2). Чашку осторожно нагревают, пока на покровном стекле не сконденсируется выделившийся иод. Стекло удаляют, а раствор нагревают в течение 30 мин., поддерживая температуру, несколько более низкую, чем температура кипения. Соляную кислоту время от времени подливают, так как при нагревании она улетучивается. Раствор упаривают почти досуха, и остаток извлекают 75 *мл* горячей 10-процентной соляной кислоты. (Некоторая часть продукта остается нерастворенной.) Снова нагревают до температуры, близкой к температуре кипения, и поддерживают такую температуру в течение 10 мин. После этого сосуд охлаждают льдом. Выделившийся коричнево-желтый осадок отфильтровывают ** через фильтр из пористого стекла и промывают холодной 10-процентной соляной кислотой.

---

* Хлороренит калия — K_2ReCl_6 следует рассматривать как комплексное соединение. (*Прим. ред.*)

** Фильтрат обычно содержит около 0,5 *г* рения. О выделении его см. стр. 169.

Сырой продукт переносят в стакан и кипятят с 250 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,2) в течение нескольких часов, пока раствор не станет прозрачным. Затем раствор упаривают до объема приблизительно 100 *мл*, медленно охлаждают до 20° и помещают на ледяную баню.

Яркозеленый кристаллический продукт собирают на стеклянном фильтре, промывают сперва тремя порциями, по 5 *мл* каждая, холодной 10-процентной соляной кислоты, а затем — спиртом и эфиром. Воздушно-сухой хлоренит калия — вещество яркожелтого цвета; выход — около 85% от теоретического. Анализ вещества дает цифры, близкие к формуле K_2ReCl_6 [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dahlmann*, Diss. Göttingen, 28 (1933).
2. *Enk*, Ber., **64**, 791 (1931).
3. *Noddack, Noddack*, Z. anorg. allgem. Chem., **215**, 129 (1933).
4. *Schmidt*, Z. anorg. allgem. Chem., **212**, 187 (1933).
5. *Geilmann, Weibke*, Z. anorg. allgem. Chem., **195**, 289 (1931).
6. *Geilmann, Hurd*, Z. anorg. allgem. Chem., **213**, 336 (1933).

62. ПЯТИХЛОРИСТЫЙ РЕНИЙ

$$2Re + 5Cl_2 \longrightarrow 2ReCl_5$$

Пятихлористый рений готовится прямым сжиганием металлического рения в сухом хлоре [1].

МЕТОДИКА

Металлический рений *, приготовленный восстановлением перрената калия (синтез 60 А) или аммония (синтез 60 Б), помещают к предварительно прокаленную фарфоровую лодочку, которую затем вносят в трубку для прокаливания из стекла пирекс (рис. 31). Весь воздух в системе вытесняют азотом, очищенным пропусканием через щелочной раствор пирогаллола (*A*) и серную кислоту (*B*).

* Если имеется рений неизвестного происхождения, то его следует нагреть в токе водорода, как описано в методике приготовления рения из перрената аммония. Эта предосторожность необходима для удаления окислов, которые при получении пятихлористого рения могут дать хлорокиси.

После этого все части трубки прогревают пламенем для удаления влаги. Если в системе останется вода, то пятихлористый рений будет реагировать с ней с образованием оксихлоридов. Когда трубка высушена, в систему вместо азота вводят хлор. (Можно использовать хлор из баллона, высушенный серной кислотой (*C*).)

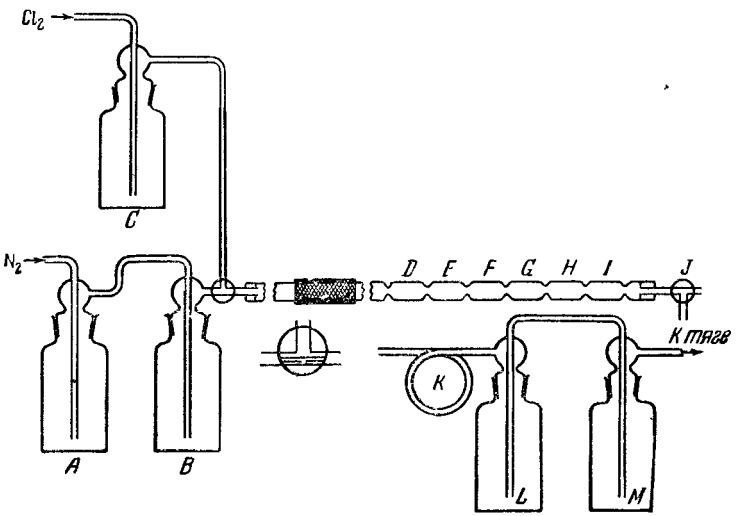


Рис. 31. Схема прибора для приготовления пятихлористого рения.

Лодочку с содержимым нагревают или на горелке с насадкой, или в короткой электрической печке. При нагревании горелкой трубку нужно защитить проволочной сеткой. Рений обычно начинает энергично гореть около 400°, но температуру следует отрегулировать так, чтобы рений медленно горел в избытке хлора. Скорость окисления различна в зависимости от чистоты и степени измельчения рения. Для того чтобы предохранить систему от засасывания серной кислоты, промывную склянку *L*, служащую ловушкой, присоединяют обратным концом. Бóльшая часть соединений рения, увлеченных током хлора из системы, поглощается серной кислотой в ловушке *M*.

Когда рений целиком превратится в пятихлористый (что будет заметно по исчезновению бурых паров около лодочки), в расширении *D* соберется черный кристаллический продукт. Часть этого продукта соберется и в следующих расширениях. Трубку отпаивают в месте первого сужения, кран *J* закрывают, а резиновую трубку *K* отсоединяют от крана. Трубку с расширением ставят в вертикальное положение и легким постукиванием весь пятихлористый рений собирают в расширении *D*. Кран присоединяют к масляному насосу, и систему эвакуируют *.

Трубку наклоняют под углом в 45°, продукт медленно нагревают до 160° небольшой электрической трубчатой печкой. При температуре выше 50° небольшое количество оксихлорида начинает возгоняться и конденсироваться в охлажденной части трубки. Его нужно выгнать осторожным нагреванием небольшим пламенем. Когда температура достигнет 160°, расширение *D* освободится и трубку можно отпаять в месте второго сужения. Весь продукт можно собрать в расширении *F* или, если нужны меньшие порции, остаток можно распределить в оставшихся расширениях.

Выход пятихлористого рения составляет обычно около 80%.

СВОЙСТВА

Пятихлористый рений энергично соединяется с водой. На воздухе он дымит, выделяя хлор и хлористый водород.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Geilmann, Wrigge, W. Biltz,* Z. anorg. allgem. Chem., **214**, 244 (1933).

63. ТРЕХХЛОРИСТЫЙ РЕНИЙ

$$ReCl_5 \longrightarrow ReCl_3 + Cl_2$$

Треххлористый рений готовят термическим разложением пятихлористого рения в атмосфере азота [1].

---

* Ввиду того что хлор оказывает вредное влияние на насос, между реакционной трубкой и отсасывающей системой включают трубку с серебряными стружками, осажденным серебром или натронной известью.

МЕТОДИКА

Применяется такая же трубка для сожжения (из иенского твердого стекла или стекла Corning 172), как в предыдущем синтезе (рис. 31). Пятихлористый рений готовят описанным выше способом и сублимируют в расширение *D* реакционной трубки. После этого в систему вместо хлора пускают азот. Когда весь хлор вытеснен, пятихлористый рений осторожно нагревают в сильном токе азота, при этом он возгоняется в следующем расширении трубки. Остаток представляет собой треххлористый рений. Полное разложение пятихлористого рения наступает, когда бурые пары больше не выделяются. Оставшийся треххлористый рений возгоняется при значительно более высокой температуре. В газообразном состоянии он имеет зеленый цвет.

Нужно быть особенно осторожным и не перегреть треххлористый рений. Попытки очистить его возгонкой при атмосферном давлении приводят к сильному разложению.

Пятихлористый рений, находящийся в остальных расширениях, превращают в треххлористый этим же способом. Небольшое количество рения всегда проходит в ловушку, но в основном он остается в трубке в виде треххлористого рения. После охлаждения трубки для сжигания из нее можно извлечь лодочку и высыпать треххлористый рений легким постукиванием. Выход — около 70% от теоретического.

Если нужно получить чистое вещество, то после разложения всего пятихлористого рения трубку отпаивают в месте первого сужения. Треххлористый рений стряхивают в расширение *D*, трубку наклоняют под углом в 45° и возгоняют вещество под уменьшенным давлением при температуре 450°. Лист асбеста, помещенный в том месте, где трубка входит в печь, обеспечит конденсирование треххлористого рения у края печи. Вещество возгоняют дважды и охлаждают до комнатной температуры. Трубку вскрывают выше и ниже того места, где образовался треххлористый рений. Темнокрасную кристаллическую массу можно измельчить, перенести во взвешенную склянку и хранить в эксикаторе. Нужно

избегать действия прямого солнечного света на треххлористый рений, так как в этих условиях образуются оксихлориды. Выход обычно составляет 60—65% при расчете на количество взятого рения. В одном опыте было получено 38 *г* дважды возогнанного треххлористого рения с выходом в 68%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Geilmann, Wrigge, W. Biltz,* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Geschaft. Mitt. Math. physik, Kl. V, 29, 579 (1932); C. A. 28, 60 (1934).

Глава VIII

64. ТЕТРАПИРИДИНОФЕРРОХЛОРИД (ЖЕЛТАЯ СОЛЬ) [1]

$$FeCl_2 + 4C_5H_5N \longrightarrow [Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$$

«Желтая соль» является очень удобным промежуточным соединением во многих синтезах. Она значительно более устойчива, чем простые соли двухвалентного железа.

МЕТОДИКА

В 1-литровую круглодонную колбу помещают около 500 *мл* чистого пиридина. Осторожно нагревают пиридин до кипения и пропускают через него ток углекислого газа для удаления растворенного кислорода. Колбу с пиридином, наполненную углекислым газом, оставляют охлаждаться до комнатной температуры. После этого через пиридин начинают пропускать ток углекислого газа (для перемешивания) и прибавлять медленно и осторожно 125 *мл* насыщенного раствора *чистого* хлористого железа * (нейтрального по конго).

После прибавления первых капель раствор немедленно окрашивается в яркожелтый цвет. Скоро начинает выделяться желтый кристаллический осадок. Когда реакция закончится, смесь оставляют стоять по крайней мере на 12 час. в атмосфере углекислого газа. Кристаллы извлекают отсасыванием (лучше всего на фильтре из пористого стекла), промывают небольшим количеством пиридина и сушат в вакуумэксикаторе над хлористым кальцием. Выход — 180—185 *г* $[Fe(C_5H_5N)_4]Cl_2$.

---

* Продажное хлористое железо может содержать хлорное железо и быть слишком кислым. Если его оставить в контакте с избытком железа (желательно с железным порошком), то можно получить раствор чистого двухвалентного железа. Если требуются очень чистые вещества, то хлористое железо можно приготовить прямо из чистой соляной кислоты и электролитического железа.

СВОЙСТВА

Продукт представляет собою желтое кристаллическое вещество, устойчивое при хранении в запаянной склянке. При продолжительном пребывании на воздухе характерный желтый цвет его переходит в светложелтый или даже белый.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Grossmann, Hünseler*, Z. anorg. Chem., **46**, 370 (1905).

65. γ-ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА

$$Fe(C_5H_5N)_4Cl_2 + O_2 \longrightarrow \gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O \longrightarrow \gamma Fe_2O_3$$

20 *г* тетрапиридинферрохлорида (синтез 64) растворяют в 1 *л* дестиллированной воды. Раствор переливают в колбу подходящей величины и пропускают чистый воздух или кислород сначала быстро (15 мин.), а затем медленно (не менее 30 мин.). При этом происходит превращение тетрапиридинферрохлористого комплекса в оранжево-желтый гидрат $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ [1, 2, 3, 4]. Выход почти количественный. $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ при 250° быстро теряет воду и переходит в ферромагнитный Fe_2O_3, который в свою очередь при 400° необратимо превращается в αFe_2O_3. При 136° в запаянных трубках $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и γFe_2O_3 в течение одного часа превращаются в αFe_2O_3. Это можно осуществить, погружая трубку с гидратами или окислами в баню с соответствующей температурой или нагревая трубку в электрической печи. Очевидно, γFe_2O_3 или αFe_2O_3 можно приготовить из $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ при той же температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baudisch, Albrecht*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 943 (1932).
2. *Baudisch*, Science, **77**, 312 (1933).
3. *Welo, Baudisch*, Phil. Mag., [7], **17**, 753 (1934).
4. Ам. пат. 1894749 и 1894750.

66. БРОМОПЕНТАМИНОКОБАЛЬТИБРОМИД

$$CoCO_3 + 2HBr \longrightarrow CoBr_2 + H_2O + CO_2$$
$$2CoBr_2 + 2NH_4Br + 8NH_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3$$
$$[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Br]Br_2 + H_2O$$

Впервые бромопентаминокобальтибромид был приготовлен окислением кислородом воздуха аммиачного

раствора бромида кобальта [1]. Его также готовят из аквапентаминокобальтиоксалата [2] и из гидроокиси аквапентаминокобальта [3]. Последние методы являются косвенными, и выходы при окислении воздухом очень малы. Для приготовления хлоропентаминокобальтихлорида предложено окисление перекисью водорода [4]. Этот способ положен в основу получения бромопентаминокобальтибромида в предлагаемой методике.

МЕТОДИКА

25 *г* (0,21 моля) карбоната кобальта * медленно обрабатывают 65 *мл* 42-процентной бромистоводородной кислоты. Для удаления остатков нерастворившегося окисла раствор фильтруют с отсасыванием через фильтр из пористого стекла. Фильтрат, находящийся в 1-литровом стакане, обрабатывают 50 *г* (0,51 моля) бромистого аммония и затем 250 *мл* концентрированного раствора аммиака (приблизительно 3,5 моля NH_3). Не обращая внимания на выделяющийся розовый осадок, медленно при перемешивании добавляют 40 *мл* 30-процентной перекиси водорода (0,39 моля). Прекращение вспенивания указывает на то, что окисление закончено. Полученный раствор окрашен в темнокрасный цвет.

Пока раствор еще не остыл, его помещают под тягу и в течение 2—3 час. через него пропускают сильный ток воздуха для удаления избытка аммиака. После этого прибавляют концентрированную бромистоводородную кислоту до образования розового осадка, появляющегося по мере того, как раствор делается нейтральным. Этот осадок — аквапентаминокобальтибромид. Затем добавляют избыток кислоты (50 *мл*), а осадок и раствор нагревают в фарфоровой чашке на паровой бане в течение 2 час. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промы-

* Карбонат кобальта готовят прибавлением раствора бикарбоната натрия к кипящему раствору хлорида кобальта. Полученный осадок несколько раз промывают встряхиванием с водой и фильтрованием до тех пор, пока последние промывные воды не будут давать реакции на ион хлора. Если желают точно учесть выход комплексной соли, то нужно делать определение кобальта в каждой порции карбоната кобальта.

вают перемешиванием с 250 *мл* воды и снова фильтруют. После этого продукт промывают четырьмя порциями спирта по 25 *мл* и сушат при 110°. Мелкокристаллическое, окрашенное в светлофиолетовый цвет вещество весит 70—75 *г*, что соответствует 90% выхода при расчете на содержание кобальта в исходном карбонате. Продукт достаточно чист для большинства целей.

В случае необходимости перекристаллизация производится постепенным прибавлением вещества порциями по 25 *г* к раствору 25 *мл* аммиака в 500 *мл* воды, нагретого до 90°. Раствор фильтруют, добавляют 40 *мл* бромистоводородной кислоты и нагревают в течение 2 час. на паровой бане. Большие пурпурные кристаллы отфильтровывают, промывают водой и спиртом и сушат.

Были сделаны анализы на кобальт, бром и аммоний. Кобальт взвешивался в виде сульфата кобальта, бром — в виде бромида серебра. Аммоний определялся методом Кьельдаля.

Таблица 13

	Co	Br	NH_3
Вычислено, % . .	15,36	62,46	22,18
Сырой продукт Найдено, % . . .	15,48	62,60	22,16
Перекристаллизованное вещество Найдено, % . . .	15,43	62,38	22,05

Если желают получить *аквапентаминокобальтибромид*, являющийся в этом синтезе промежуточным продуктом, то часть его, которая выпала в осадок, можно отфильтровать, а оставшийся в растворе — извлечь добавлением равного объема 95-процентного спирта. Вещество сушат над серной кислотой. Выход — 75 *г* (82%) при расчете на содержание кобальта в исходном материале.

Соединение анализировалось описанным выше методом; содержание воды определялось нагреванием навески в течение 3 час. при 110°.

Таблица 14

	Co	Br	NH_3	H_2O
Вычислено, %	14,67	59,66	21,19	4,48
Найдено, %	14,83	59,70	21,18	4,43

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jörgensen*, J. pract. Chem., [2], **19**, 49 (1879).
2. *Jörgensen*, Z. anorg. Chem., **17**, 463 (1898).
3. *Duval*, Ann. chim., [10], **18**, 263 (1932).
4. *Willard, Hall*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2220 (1922).

Глава IX

67. ЛАБОРАТОРНАЯ ЗАМАЗКА

Хорошую лабораторную замазку можно легко приготовить в лаборатории из 1,2 *кг* шеллака и 0,5 *л* соснового масла. Смесь нагревают на электрической плитке (во избежание воспламенения) с постоянным перемешиванием при температуре не выше 140° до тех пор, пока она не станет однородной, и выливают на холодную поверхность. Во время охлаждения замазке можно придать любую форму. Более твердая или более мягкая замазка может быть приготовлена, если соответственно увеличивать или уменьшать количество шеллака. Вне зависимости от пропорций качество этой замазки не ухудшается при повторном нагревании. Замазка не обугливается при нанесении на горячий прибор. Эта замазка очень хороша для соединений стекла со стеклом и держит высокий вакуум, так как имеет очень низкое давление пара. Она не всегда хорошо держит соединение стекла с металлом, но если металл предварительно промыть абсолютным спиртом и хорошо нагреть, то можно получить тонкий, хорошо прилегающий слой замазки.

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции 5

ГЛАВА I

1. Очистка карбоната лития 7
2. Очистка остатков серебра 8

ГЛАВА II

3. Приготовление амальгам 10
4. Амальгама натрия 14
5. Амальгама бария 15
   А. Электролитический метод 16
   Б. Метод замещения 18
6. Амальгамы лантана, неодима и церия 19
7. Сульфид ртути (киноварь) 22

ГЛАВА III

8. Фтористый бор 25
   А. Приготовление фтористого бора 25
   Б. Приготовление фтористого бора для катализа 27
9. Борофторид калия 28
10. Хлорид галлия 30
11. Безводные хлориды редкоземельных элементов 31

ГЛАВА IV

12. Четырехфтористый углерод 38
13. Комплексные оксалаты алюминия, железа, хрома и кобальта 39
   А. Алюмооксалат калия 40
   Б. Ферриоксалат калия 40
   В. Кобальтиоксалат калия 40
   Г. Хромооксалат калия 41

14. Трибромсилан (силикобромоформ) 41
15. Высшие хлориды кремния 45
16. Двуокись свинца 48
17. Тетраацетат свинца 50
18. Безводный тетрабромид циркония 51
19. Безводный бромид тория 53

ГЛАВА V

20. Хлористый нитрозил 57
21. Монохлорамин 61
22. Дибромамин 64
23. Треххлористый азот 67
24. Нитрамид 69
А. Нитроуретанат аммония 70
Б. Нитрокарбамат калия 72
В. Нитрамид 73
25. Амид натрия 75
26. Азотистый водород в водном и эфирном растворах . . . 78
А. Азотистоводородная кислота (водный раствор азотистого водорода) 79
Б. Безводный эфирный раствор азотистого водорода . . 79
27. Азид калия (азиды щелочных и щелочно-земельных металлов) 80
28. Азидодитиокарбоновая кислота (азидотиомуравьиная кислота) и азидокарбондисульфид 82
А. Приготовление азидодитиокарбоновой кислоты 83
Б. Приготовление азидокарбондисульфида 83
29. Раствор родана 84
30. Гидроксиламин 87
31. Сернокислый гидразин 90
32. Извлечение остатков гидразина в виде двухлористоводородной соли гидразина или сернокислого гидразина . . 92
33. Азотнокислый гуанидин 94
А. Получение азотнокислого гуанидина сплавлением нитрата аммония с дициандиамидом 95
Б. Азотнокислый гуанидин из цианамида кальция и нитрата аммония 96
34. Пятихлористый фосфор 98
35. Кристаллическая ортофосфорная кислота 99

36. Трехиодистый мышьяк 101
37. Трехиодистая сурьма 102
38. Закись и хлорокись ванадия 104
А. Закись ванадия 104
Б. Хлорокись ванадия 105

ГЛАВА VI

39. Фтористый кислород 107
40. Жидкий сероводород 109
41. Бромистый тионил 111
42. Хлористый сульфурил 112
43. Двуокись селена 115
А. Получение двуокиси селена сжиганием селена в кислороде и двуокиси азота 115
Б. Получение двуокиси селена окислением селена азотной кислотой 116
44. Шестифтористые сера, селен и теллур 118
45. Закисный уксуснокислый хром 119
46. Хлористый хром 122
47. Кремнемолибденовая кислота 124
48. Кремневольфрамовая кислота 126
49. Фосфорновольфрамовая кислота 129

ГЛАВА VII

50. Безводный фтористый водород 132
51. Фтор 134
А. Получение фтора высокотемпературным методом . . . 135
Б. Получение фтора при умеренных температурах . . . 140
52. Хлористый водород 144
53. Бромистый водород 146
А. Получение бромистого водорода бромированием тетрагидронафталина 147
Б. Получение бромистого водорода (бромистоводородной кислоты) прямым соединением элемеитов над платинированным силикагелем 148
В. Получение постоянно кипящей бромистоводородной кислоты 150
54. Иодистоводородная кислота 152
А. Действие иода на сероводород 152
Б. Каталитическое соединение иода и водорода 154

55. Иодид калия 157
56. Однохлористый иод 159
57. Треххлористый иод 161
58. Периодаты натрия, калия и бария 162
А. Параперйодат натрия (хлорный метод) 163
Б. Параперйодат натрия (персульфатный метод) 164
59. Периодная кислота 166
60. Металлический рений 169
А. Восстановление перрената калия 169
Б. Восстановление перрената аммония 171
61. Хлороренит калия 172
62. Пятихлористый рений 173
63. Треххлористый рений 175

ГЛАВА VIII

64. Тетрапиридиноферрохлорид (желтая соль) 178
65. γ-Окись железа 179
66. Бромопентаминокобальтибромид 179

ГЛАВА IX

67. Лабораторная замазка 183

Редактор *К. Ю. Новицкий*
Технический редактор *А. Н. Никифоров*
Корректор *Г. А. Скуратова*

Сдано в производство 9/I 1951 г.
Подписано к печати 26/III 1951 г.
А-03304. Бумага 84×108$^{1}/_{32}$=2,9 бум. л.
9,5 печ. л. Уч.-издат. л. 9,1. Изд. № 3/987.
9 р. 50 к. Зак. 2167.

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

СПИСОК ОПЕЧАТОК

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
36	10 сн.	NH_4	NH_4Cl
97	4 св.	аммонийным	аммиачным
113	10 сн.	40 *см*	40 *мм*
128	3 „	1 : 16	1 : 12
167	1 „	иодной	иодноватой
167	3 „	иодная	иодноватая

Зак. 2167.